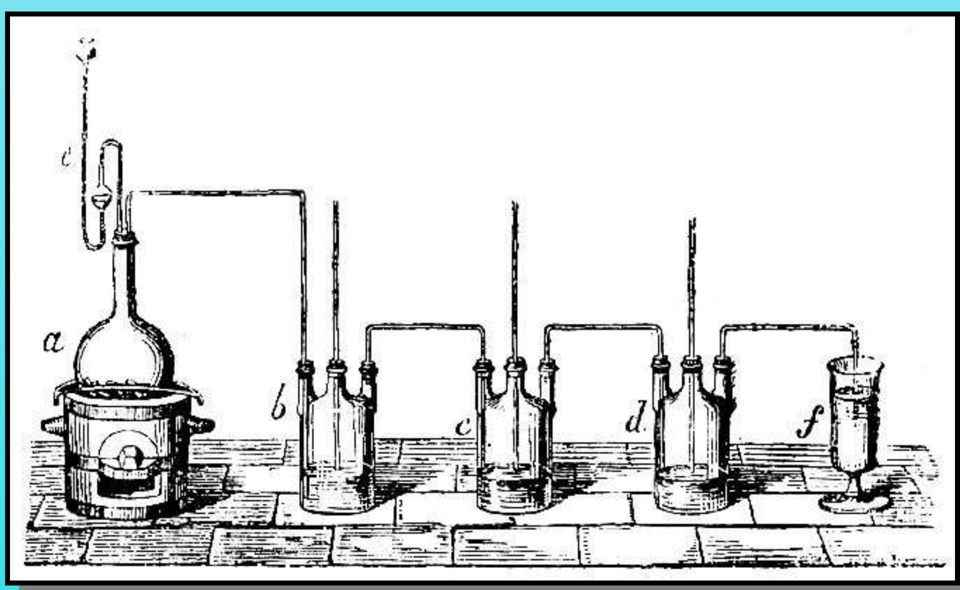
Guide de chimie pratique sérieuse, mais amusante.

pour les chimistes amateurs,

mais aussi pour les professeurs de lycée...



Marc HALLET

EDITION DEFINITIVE REVUE ET AUGMENTEE

PAGE BLANCHE

Guide de chimie pratique sérieuse, mais amusante.

pour les chimistes amateurs,

mais aussi pour les professeurs de lycée...

Marc HALLET

EDITION DEFINITIVE REVUE ET AUGMENTEE

Cet ouvrage est diffusé gratuitement
pour le bénéfice intellectuel du plus grand nombre.
L'auteur conserve néanmoins ses droits d'auteur.

**La mise en page prévue pour une lecture agréable
ne sera conservée que si le fichier PDF original est utilisé.**

BOMBES ET EXPLOSIFS

L'auteur du présent ouvrage a veillé à ne fournir aucun des renseignements (malheureusement disponibles sur internet) permettant de fabriquer des bombes et des explosifs aisément utilisables pour des opérations terroristes. Il n'a en effet aucune intention d'encourager ou de faciliter les activités des extrémistes ou des fous de toutes sortes. Si certaines des expériences décrites ici sont source d'explosions, leurs caractéristiques de mise en route et d'instabilité sont telles qu'elles ne conviennent pas pour réaliser de véritables bombes. Ceux qui ont envie de se muer en artilleurs amateurs n'ont donc pas avantage à s'attarder ici.

Liège - Belgique
- Chez l'auteur -
Première édition : Février 2016
La présente édition définitive, revue et augmentée : Octobre 2017

TABLE DES MATIERES

REGLE IMPORTANTE

Les auteurs des textes de chimie ont la désastreuse habitude d'utiliser l'abréviation "cc" pour désigner des centimètres cubes. Or, cette abréviation qui peut tout aussi bien signifier "copie carbone" ou "cuiller à café" est formellement prohibée par le Système International d'Unités du BIPM au profit de "cm³" (centimètre cube) ou "ml" (millilitre). Il en a été tenu compte tout au long du présent ouvrage.

TABLE DES ENCADRÉS

INTRODUCTION

Rien n’est plus humiliant, pour un professeur de chimie, que de rater une expérience devant ses élèves narquois et rien n’est plus frustrant pour un chimiste débutant ou amateur que d’échouer à obtenir les résultats expérimentaux annoncés par un livre de chimie qui paraissait bien fait. Pourquoi arrive-t-il qu’une expérience ne marche pas du tout, se déroule d'une manière tout-à-fait imprévue ou parfois même s’emballe sans raison apparente au point de déboucher sur de la casse de matériel ou même des blessures ?

J’ai pratiqué la chimie, en amateur passionné, pendant plus d’un demi siècle, cherchant sans cesse, dans de nombreux livres et sous la plume d’auteurs réputés, des descriptifs aussi précis que possible d’expériences simples ou complexes. A mon grand étonnement, j’ai ainsi pu constater que les omissions, les imprécisions ou même les contradictions fourmillent dans les traités de chimie. Dans certains ouvrages pédagogiques, on dit par exemple qu’il a suffi à Lavoisier de chauffer du mercure à l’air libre pour obtenir de l’oxyde de mercure rouge pesant davantage que le mercure du départ et on ajoute qu’il lui suffit d’enfermer ce mercure dans un ballon relié à une cuve à mercure pour constater cette fois que le poids de l’ensemble restait identique, la différence de poids constatée lors de la première expérience étant donc causée par l’oxygène de l’air. Voilà une expérience qui mériterait sans aucun doute d’être présentée à des lycéens ! Pourtant, ce n’est jamais le cas. Peut-être à cause d’un simple détail omis la plupart du temps : si l’on s’en réfère au descriptif rédigé par Lavoisier lui-même, on apprend qu’il dut chauffer pendant... douze jours et que la première petite tache d’oxyde rouge n’apparut à la surface du mercure que le second jour. C’est le genre de "détail" qui vous fait rater une expérience qui semblait pourtant simple à réaliser à en croire certains "bons" livres. Mais voici d’autres imprécisions du genre... Dans un ouvrage collectif ancien comme le célèbre dictionnaire de Wurtz qui demeure encore une base solide pour le praticien actuel, on trouve par exemple souvent des phrases du genre "Untel dit que, mais Untel dit que..." N’est-il pas surprenant qu’on ne se soit pas donné la peine de vérifier qui avait raison ? Autre exemple du même genre : dans l’immense et incontournable *Traité de Chimie Minérale* publié sous la direction de Paul Pascal, il est fréquent de trouver, dans les propriétés physiques des substances décrites, des imprécisions quant à leur température d’ébullition, plusieurs différentes étant signalées. Le comble est atteint quand on bute sur des erreurs extraordinaires qui auraient du apparaître à simple relecture. Ainsi, par exemple, dans l’ouvrage de Paul Remy-Genneté intitulé *700 Expériences de Cours de Chimie* paru aux Presses Universitaires de France en 1962, on trouve, en page 499, un descriptif d’expérience où ne sont utilisés que du chlorure de magnésium et de l’acide chlorhydrique. Or l’auteur précise qu’en réagissant entre eux, ils donnent du chlorure... d’ammonium ! Plus loin, en page 526, un schémas montre la combustion de la poudre d’aluminium, sauf qu’une flèche indique "Mg" comme étant le métal employé. Mais voici autre chose encore : quand on consulte les descriptifs d’une même expérience proposés par divers auteurs, on constate souvent qu’ils donnent des proportions complètement différentes et irréconciliables pour les substances entrant en jeu dans la réaction. De quoi se demander quelle est donc la meilleure manière d’arriver à un bon résultat. La comparaison entre les descriptifs d’une même expérience par différents auteurs peut également démontrer que certains d’entre eux se sont livrés à un plagiat pur et simple en recopiant mot à mot un de leurs prédécesseurs sans même signaler leur emprunt. Il y a là évidemment de quoi se demander s’ils ont eux-mêmes jamais

réalisé l’expérience dont ils parlent. Ce doute devient certitude quand on examine de près ce qu’écrivirent certains auteurs. Ainsi, dans le *Cours de chimie à l’usage des candidats aux concours administratifs et techniques* du professeur Balloul, publié à Paris en 1935 par la Librairie de l’Enseignement Technique, on peut lire en page 324 (voir illustration 1) qu’il suffit de faire tomber du phosphore dans une solution de potasse pour obtenir du PH_3 qui se dégagerait alors de la solution sous forme de volutes de fumée. Non seulement il n’est pas précisé s’il s’agit de phosphore rouge ou jaune, mais le dessin montrant un simple verre à pied confirme une erreur monumentale : cette expérience ne donne aucun résultat à froid ! Force est de conclure, en pareil cas, que l’auteur n’a probablement jamais lui-même réalisé cette manipulation et s’est contenté, pour la décrire, de recourir à des souvenirs livresques approximatifs.

324 COURS DE CHIMIE

Hydrogènes phosphorés

A. — $PH^3 = 34$

C’est un corps gazeux à la température ordinaire, se liquéfiant à —35° et d’odeur alliacée.

On peut le préparer en faisant tomber du phosphore dans une solution de potasse. Il se dégage des volutes d’hydrogène phosphoré (fig. 159) qui peuvent s’enflammer spontanément dans l’air. La réaction peut s’écrire :

$$KOH + 2H^2O + 2P = PH^3 \nearrow + PO^2H^2K.$$

phosphite monopotassique

Il existe deux autres phosphures d’hydrogène :

B. — P^2H^4

PH³
KOH
P

Fig. 159.

Illustration 1

Mais voici un autre cas (voir illustration 2), relevé cette fois dans le second tome d’un ouvrage intitulé simplement *Chimie* et dont l’auteur était Robert Petit, Docteur en Science chimiques. Cet ouvrage, publié à Liège (Belgique) en 1953 à la librairie Sciences et Lettres, contenait, en page 285, le schémas expérimental suivant :

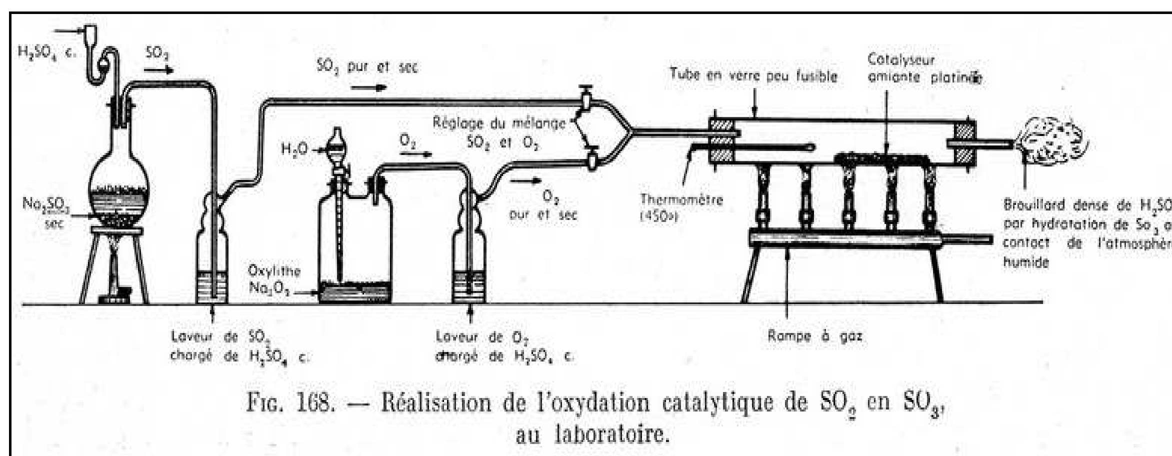


Fig. 168. — Réalisation de l’oxydation catalytique de SO_2 en SO_3, au laboratoire.

Illustration 2

Dans le ballon à gauche se trouve du sulfite de sodium "sec" est-il précisé ; et pourtant, on voit que ce sulfite est surmonté d’une épaisse couche d’un liquide. Admettons qu’il s’agisse de l’acide H_2SO_4 versé par l’entonnoir supérieur. Deux problèmes surgissent cependant. D’abord, il s’agit d’une réaction qui s’opère à froid, de telle sorte que la présence du bec bunsen sous le ballon est totalement inutile. D’autre part, lorsque cet acide est versé sur le sulfite de sodium sec, il se dégage certes du SO_2, mais il se forme ensuite rapidement une croûte sur le sel qui empêche la réaction de se poursuivre. Ce serait en vain qu’on ajouterait autant d’acide que ce qui est indiqué sur le schémas. On lira plus loin comment il convient de procéder pour éviter la formation de la croûte dont question ici.

Au centre du schémas, on trouve deux robinets. Des courtes flèches les désignant partent de la mention "réglage du mélange SO_2 et O_2". Imaginons donc un instant que l'on ferme, ne serait-ce que légèrement, le robinet placé sur le tube par où vient le SO_2. Il se produira aussitôt une surpression dans le ballon réacteur (et le flacon laveur) qui aura pour conséquence que le SO_2 cherchera à s'échapper par l'entonnoir dit de sécurité par où était versé le H_2SO_4. L'acide contenu dans l'anse de cet entonnoir sera donc projeté au dehors ! Imaginons ensuite qu'on ferme partiellement le robinet par où passe l'O_2. Le flacon réacteur étant quant à lui fermement obturé par un entonnoir à robinet, la surpression produite fera très probablement sauter le bouchon du flacon laveur qui est, dans cette partie de l'appareillage, l'élément le moins solidement fixé.

Autant d'erreurs accumulées dans un seul schémas explicatif démontrent évidement que l'auteur n'a pour le moins jamais effectué cette expérience de la manière dont elle est décrite.

Voici un autre exemple tout aussi instructif qui se trouve en page 128 de l'ouvrage de Paul Remy-Genneté dont question déjà plus haut. Il est dit qu'il suffit de verser un lait de chaux dans un flacon de chlore puis d'agiter pour voir la couleur du chlore disparaître et constater que le vase fait ventouse sur la paume de la main. Jusque-là, c'est exact. Mais l'auteur continue en disant qu'il suffit alors d'ajouter un peu de HCl pour voir reparaître la couleur du chlore. Or, s'il n'est déjà pas facile, dans un amphithéâtre, de montrer la couleur du chlore dans un vase, prétendre qu'elle reparaît en versant un peu d'acide dans le liquide relève du rêve. En effet, la quantité de chlore dans le vase est si faible au départ que si l'on verse de l'acide dans le liquide celui-ci attaquera aussi la chaux et formera du CO_2qui, mélangé au chlore, rendra celui-ci encore moins visible. L'auteur semble avoir fusionné en une seule deux expériences bien différentes, la seconde consistant à verser de l'acide sur une grande quantité de chlorure de chaux solide ou dilué mélangé à un peu d'eau.

J'ai également rencontré d'autres exemples où la volonté de simplifier, pour des raisons sans doute pédagogiques, rendait les explications fournies parfaitement absurdes. En voici deux trouvés dans le *Cours Elémentaire de Chimie* de A. Maillard (Paris, De Gigord, 1921) et les *Leçons Elémentaires de Chimie* de Berthe Bussard et Hélène Dubois (Paris, Belin, 1897). Désireux d'expliquer que Lavoisier constata que les diamants étaient formés de carbone en les faisant se consumer sous une cloche dont il analysa ensuite le contenu gazeux, les auteurs de ces ouvrage destinés à l'enseignement se contentèrent d'écrire que Lavoisier utilisa pour ce faire une lentille et la firent représenter à la manière d'une simple loupe (voir illustration 3). Or, Lavoisier utilisa une énorme lentille, dite "du Palais Royal", fabriquée dans un verre particulièrement transparent par Ehrenfried Walther von Tschirnhaus qui était un maître dans ce domaine. Si les auteurs avaient voulu être rigoureux, ils auraient en outre précisé que Lavoisier dut réaliser différents types d'expériences sur ce sujet pour arriver à proposer une démonstration complète.

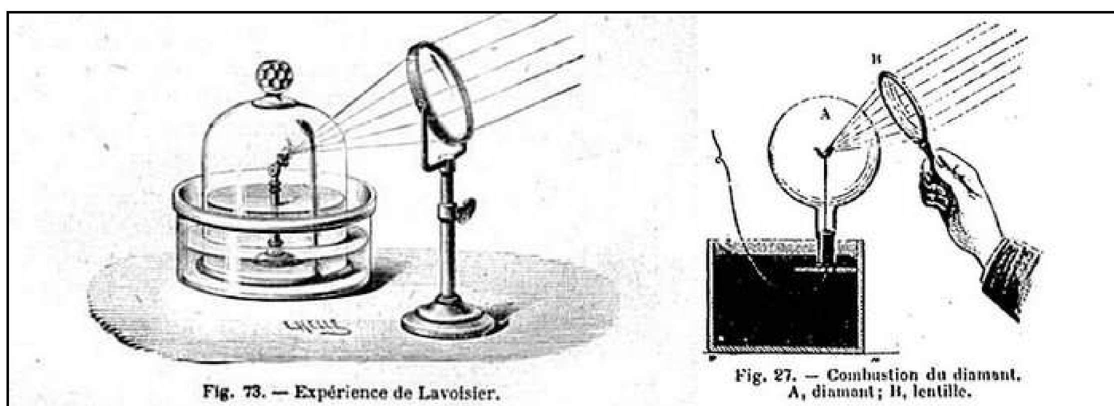


Illustration 3
A gauche : schémas tiré du livre de Maillard
A droite : schémas tiré du livre de Bussard et Dubois

Dans le même genre de choses, je dois signaler le très intéressant article que Josette Fournier signa concernant l'expérience de Lavoisier visant à découvrir la composition de l'air. Cet article, que l'on peut aisément trouver sur internet, montre que de nombreux chimistes célèbres, en relatant cette expérience décisive, se sont à ce point écartés de la réalité qu'on peut conclure qu'ils n'ont eux-mêmes jamais réalisé cette manipulation et qu'ils ont en outre mal recopié ce que d'autres avaient écrit avant eux.

Obligés de faire des économies sur le matériel pédagogique et soucieux de respecter des consignes visant à éliminer au maximum les risques expérimentaux, les professeurs de lycées ont peu à peu réduit le nombre des expériences faites en classe et se contentent désormais d'effectuer quelques manipulations si peu spectaculaires qu'elles ne provoquent aucun enthousiasme de la part des élèves. Beaucoup d'entre ces derniers considèrent même de plus en plus la chimie comme une science abstraite tandis qu'un petit nombre d'autres se tournent vers Internet et YouTube pour y glaner quelques informations disparates au départ desquelles ils tentent parfois d'effectuer eux-mêmes des expériences captivantes qui leur sont généralement expliquées par des gens qui ne sont eux-mêmes que des débutants peu expérimentés. On devine sans peine les risques ou les déboires qu'une telle démarche peut engendrer.

La chimie a un côté fascinant, tant d'un point de vue scientifique que purement esthétique. Proposer de belles expériences, parfois même spectaculaires, est le mieux qu'un professeur puisse faire pour susciter l'engouement de ses élèves pour une science qui a, par ailleurs, des aspects mathématiques que beaucoup de gens peuvent trouver rébarbatifs. La chimie peut donc émerveiller ses adeptes ; mais elle peut aussi les handicaper à vie ou détruire leurs biens !

C'est compte tenu de toutes ces choses et en me mettant à la place des enseignants, de leurs élèves et des jeunes passionnés de chimie pratique que je me suis rendu compte qu'il pourrait être utile que je m'inspire de mon propre carnet de notes de chimie pour rédiger un guide expérimental qui, plutôt que d'être centré sur les théories et les équations, tiendrait essentiellement compte des impératifs pédagogiques et pratiques tout en insistant sur les trucs à connaître et les erreurs à ne pas commettre. Afin de mieux insister sur le côté pratique des choses, j'ai choisi de regrouper les expériences non comme d'habitude en fonction des types mêmes de substances, mais en fonction des types de manipulations.

Les pédagogue pourront puiser ici des expériences souvent très visuelles et démonstratives au départ desquelles ils pourront ensuite enseigner les théories qu'il leur plaira. Quant aux débutants, ils trouveront ici de quoi découvrir une foule de choses en s'amusant tout en limitant les risques. On ne devra pas s'étonner de ne trouver ici que peu d'expériences de chimie organique. En effet, ce guide se veut une introduction à la chimie et c'est toujours la chimie minérale qui ouvre la porte à la chimie organique. D'autre part, les expériences de chimie organiques, généralement moins colorées que celles de chimie minérale, sont nettement moins captivantes et souvent trop complexes pour un public débutant.

J'avoue m'être beaucoup inspiré des auteurs anciens et cela pourrait étonner des chimistes modernes, habitués à un matériel différent de celui du passé. C'est cependant dans les ouvrages anciens que l'on peut trouver des quantités de "trucs" pratiques que les auteurs modernes omettent de signaler ou même qu'ils ignorent, tout simplement.

Au fil de mes lectures, certains auteurs m'ont évidemment impressionné plus que d'autres par leur savoir-faire évident au niveau expérimental. L'un d'entre eux, le professeur Deluc, créa jadis un "laboratoire portatif" composé de tout le nécessaire pour réaliser une multitude d'expériences pédagogiquement déterminantes. Dans son livre *La Chimie pour Tous*, paru en 1880, ce grand pédagogue, complètement oublié aujourd'hui, décrivait des "trucs" pratiques qui paraissaient totalement ignorés de ses éminents confrères. En voici un exemple...

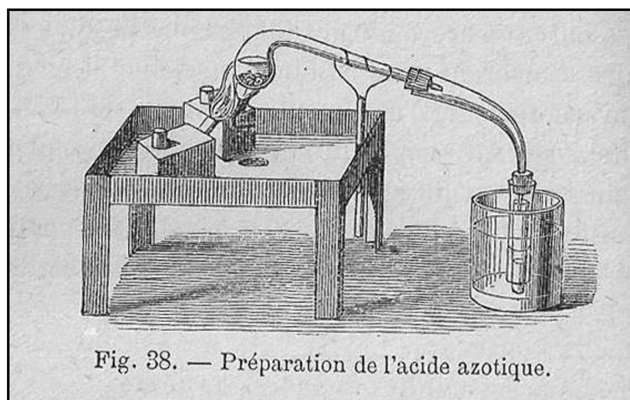

Fig. 38. — Préparation de l'acide azotique.

Illustration 4

Lorsqu'il s'agit de fabriquer de l'acide nitrique en laboratoire, on est confronté à d'abondants dégagements de gaz toxiques. Or, rares sont les lycées ou les petits laboratoires équipés des hottes puissantes et coûteuses qui sont seules capables d'extraire de tels gaz sans se corroder rapidement. Le professeur Deluc proposa dès lors un système extrêmement ingénieux (voir illustration 4). L'acide distillé s'écoulait dans une éprouvette flottant sur une cuve à eau et prisonnière d'un tube en verre ouvert par le bas et fermé en haut. Les gaz qui s'échappaient en même temps que le liquide s'écoulait du réfrigérant étaient ainsi contraints d'entrer en contact avec l'eau du tube et de la repousser tout en s'y dissolvant, ce qui leur faisait perdre aussitôt leur toxicité. Pour supprimer tout danger lors de cette

expérience, il suffit donc de transposer ce descriptif schématique à un matériel moderne.

Sur le dessin proposé par le professeur Deluc, on peut également noter la présence de fils métalliques torsadés qui maintenaient les appareils en place. Il y a là encore de précieux enseignements à tirer pour des amateurs qui ne disposent pas toujours d'un matériel sophistiqué comportant, entre autres choses, un bon nombre de pinces et des statif solides professionnels.

Lorsqu'on veut faire barboter un gaz dans un liquide, on choisit en général d'utiliser un flacon laveur de type drechsel (voir plus loin). Mais le professeur Deluc lui préférait le simple tube en U pour deux raisons. La première était que le tube en U assure un meilleur brassage du liquide et, donc, un meilleur contact entre le gaz et le liquide. La seconde était qu'en fin d'expérience, quand la réaction cesse de se produire, il arrive parfois qu'en se diluant ou en réagissant avec le liquide, le gaz aspire ce dernier hors du drechsel, ce qui peut avoir des conséquences très fâcheuses, voire dangereuses. Ce danger est totalement écarté en utilisant un tube en U puisque même s'il est aspiré vers le flacon réacteur, le liquide ne peut en aucun cas remonter jusqu'à celui-ci.

✳ ✳ ✳

Avant d'en terminer avec cette introduction, je dois ajouter que, par bienveillance, j'aurais pu joindre au présent ouvrage une liste de substances à ne surtout pas mélanger entre elles. Cependant, il m'est apparu qu'en agissant ainsi, je pourrais donner à certains esprits mal tournés des idées pour réaliser des expériences "spectaculaires" dont ils ne sortiraient pas nécessairement indemnes. J'ai donc préféré renoncer à cela et me contenter d'une simple mise en garde (surtout réservée aux amateurs) : **n'improvisez jamais des mélanges ou des réactions** ! La chimie est en effet une science exacte qui mérite qu'on s'y consacre avec beaucoup de sérieux ; mais ce n'est pas un art que chacun peut explorer à sa guise en mélangeant n'importe quoi et n'importe comment à la manière dont un peintre amateur mélangerait des colorants pour voir quelles nouvelles couleurs il obtiendrait ainsi !

DISSOLUTIONS ET SOLUTIONS : UNE MISE AU POINT UTILE

La chimie exige un vocabulaire précis. Or, deux termes sont souvent confondus : "dissolution" et "solution."
Il faut donc d'emblée préciser que la dissolution est un processus alors qu'une solution est un liquide formé d'un solvant (souvent de l'eau) et d'une substance solide qui s'y trouve dissoute de manière homogène. Par convention, une solution est réputée aqueuse quand rien d'autre n'est précisé.

AVERTISSEMENTS PREALABLES

Comme dit précédemment, le présent ouvrage n'est en rien un livre de chimie conventionnel puisque ses chapitres, comme le contenu de ceux-ci, ne suivent ni la logique imposée par les traités ou les cours de chimie classiques, ni les programmes scolaires et qu'il laisse largement de côté les aspects théoriques du sujet.

Il s'agit plutôt d'un simple catalogue d'expériences, classées en fonction de modalités essentiellement PRATIQUES. Pour ce classement, il a été tenu compte en premier lieu de la complexité du matériel à employer puis, en second lieu, de la disponibilité de certaines substances plutôt que d'autres dans des laboratoires amateurs ou scolaires. Bien sûr, des chimistes professionnels pourront contester les choix de ces substances, estimant que certaines d'entre elles n'ont pas leur place en dehors de leur laboratoire ou de certaines industries. Je leur répondrai par avance que rien n'est parfois plus dangereux que d'interdire certaines choses, car le désir de braver une interdiction rend parfois bien plus imprudent que le soucis de manipuler des choses que l'on sait, dès le départ, dangereuses.

Au fil des siècles, la chimie a connu une évolution formidable dans la terminologie s'appliquant aux substances chimiques. A des termes du langage commun qui servirent parfois longtemps à désigner certaines substances chimiques, les spécialistes ont peu à peu substitué d'autres termes s'appuyant sur des classifications de plus en plus complexes. Ce fut parfois un progrès utile ; mais pas toujours. Ainsi, par exemple, lorsqu'on parle d'acide acétique ont est certes moins précis, scientifiquement parlant, que si on parle d'acide éthanoïque ; mais on comprends tout de même mieux l'origine et les applications de cette substance. De même, est-il vraiment nécessaire de parler de dichlore, de dibrome et de diiode (un mot aux intonations chaotiques) pour désigner par un nouveau terme des choses dont tout le monde comprenait déjà auparavant ce qu'elles signifiaient ? Chacun voulant y mettre son grain de sel et apporter ses propres améliorations au système, on a vu certaines substances être désignées par toute une série d'appellations différentes ou, pire, une même appellation a pu désigner des substances complètement différentes. La palme à ce propos semble revenir à la "magnésie." Pour le sportif, elle désigne un carbonate de magnésium spécifique dont il s'enduit les mains pour les assécher. Les pharmaciens ont de leur côté parlé de "magnésie lourde" et de "magnésie légère" selon qu'ils désignaient les deux variétés de carbonate de magnésium. Et les mêmes ont également parlé, d'une part, de "magnésie calcinée" pour désigner l'oxyde de magnésium employé en thérapeutique et, d'autre part, de "lait de magnésie" pour désigner la suspension d'hydroxyde de magnésium employée comme antiacide ou laxatif. De quoi y perdre son latin de cuisine pharmaceutique ! Il faut ajouter à cela la persistance d'usages anciens totalement inadéquats au sein d'un large public. Ainsi, dans certains commerces, parle-t-on encore couramment de vitriol pour désigner l'acide sulfurique ou d'*esprit de sel* pour l'acide chlorhydrique, le même acide étant parfois même encore désigné en droguerie sous le nom complètement désuet d'acide muriatique.

En dépit du fait que la chimie soit enseignée dès le lycée, ses notions de base, mal assimilées, ont une fâcheuse tendance à s'effacer des cerveaux. Ainsi se disent et se répètent bien souvent les mêmes erreurs. Par exemple, nombreux sont ceux qui confondent chlore et eau de javel, voire acide

chlorhydrique. C’est ainsi qu’il m’est arrivé un jour de lire dans un quotidien qu’il y avait eu une fuite d’acide chlorhydrique dans une piscine ! En mars 2017, toute la presse belge signala qu’une fuite d’acide nitrique s’était produite dans le village de Zevekote et qu’elle était visible sous la forme d’un immense nuage jaune. En fait, il s’agissait d’une fuite de dioxyde d’azote, ce qui n’est pas du tout la même chose. La confusion est également souvent totale entre ammoniac et ammoniaque, le premier mot désignant le gaz et le second sa solution aqueuse. Trop souvent, également, dans des versions françaises de films américains, on entend parler de *nitrogène* en lieu et place d’azote. Quant aux romans policiers d’Agatha Christie et d’autres auteurs, ils confondent généralement et d’une manière systématique l’anhydride arsénieux avec l’arsenic.

Le présent ouvrage n’a d’autre but, en finalité, que d’offrir à ses lecteurs une vue différente de la chimie, davantage pratique et passionnante que celle proposée habituellement par les manuels scolaires. En cela il comble un vide. Il en comble un autre en soulignant, pas à pas, le savoir-faire et les précautions que la pratique de la chimie impose du fait de ses danger potentiels. C’est dans ce but que j’ai résolument choisi d’expliquer de manière simple des expériences qui "marcheront" à coup sûr et sans danger pour peu qu’on les réalise comme je les décris. Afin d’être bien compris des chimistes amateurs et de ne pas les désorienter, j’ai également choisi de nommer la plupart des substances selon leur appellation la plus courante. Le chimiste chevronné traduira aisément, s’il le juge nécessaire, en d’autres termes qui lui conviendront mieux, et ce, en substituant par exemple "chlorure d’hydrogène" à "acide chlorhydrique." Je précise également que j’ai toujours évité la majuscule pour désigner des appareils inventés par des chimistes qui leur ont donné leur nom ("bec bunsen", "bec mecker", "fiole erlenmeyer") sauf dans le cas où j’ai voulu insister sur la chose ; j’ai alors écrit "appareil de Kipp" en lieu et place de "un kipp".

J’ai dit que le présent ouvrage s’adressait, entre autres, à des chimistes amateurs. Cela ne signifie pas des gens complètement ignorants en la matière. Si ces derniers pourraient trouver dans les pages à venir des idées expérimentales, ils risqueraient quand même, sans un certain bagage préalable, de n’être pas assez attentifs à certains détails importants et de courir en conséquence à divers accidents. **Les débutants doivent donc comprendre que la chimie n’est pas un jeu et qu’on ne s’y lance pas sans quelques connaissances théoriques de base d’origine livresque. Quant à la pratique, elle s’acquiert au fil du temps et des expériences ; aussi est-il prudent de ne pas commencer par les expériences ou les montages les plus complexes.**

1. LE MATERIEL

Le chimiste amateur ou l'enseignant doivent autant que possible disposer d'une certaine quantité de matériel et de produits divers. On pourrait dire à ce propos que rien n’est vraiment jamais indispensable mais que rien non plus n’est jamais vraiment inutile. Il revient à chacun d’estimer ce qui lui est nécessaire pour expérimenter tout en tenant compte du budget dont il dispose. Attention cependant à ne jamais sacrifier la qualité au profit de la quantité. Si pour un débutant des substances pas trop pures peuvent suffire, en revanche un matériel fragile ou mal adapté est à proscrire. Mieux vaut en effet peu de bon matériel que beaucoup de mauvais.

1.1. AGENCEMENT DU LOCAL OU DES LOCAUX

Le local où auront lieu les expériences chimiques doit être d'une surface telle qu'il permette de s'y mouvoir à l'aise. Une zone de travail étriquée provoque en effet souvent des renversements de flacons et de produits. Le matériel et les produits doivent être stockés dans des armoires solides, bien fixées aux murs et pouvant être fermées de telle manière que même un tremblement de terre ne puisse précipiter sur le sol le matériel et les produits. On évitera autant que possible de placer des produits chimiques sur de simples rayonnages ou, si on en place, on veillera à ce que ces produits-là ne puissent causer de graves accidents en cas de chute et de rupture des flacons. Donc, jamais d’acides concentrés ou de solvants inflammables sur de hautes étagères ! En outre, une distance raisonnable entre chaque flacon en verre doit être respectée afin d’éviter qu’ils se brisent s’ils étaient soumis à des vibrations telles qu’ils finiraient par s’entrechoquer. Les produits ne doivent évidemment pas être tous stockés au même endroit, et ce, pour éviter des réactions entre eux en cas de bris des flacons. Le même type de précaution doit être adopté pour des flacons contenant des substances hautement inflammables ou explosives. Tout cela relève certes du simple bon sens, mais il est utile de rappeler parfois ces règles élémentaires. Le bon sens indique encore que la température du local de stockage doit être fraîche et que celle du local d’expérimentation doit être agréable. J’ajouterai que les quantités de produits stockés doivent toujours être en proportion des nécessités réelles. S’il n’y a aucun inconvénient à stocker de grandes quantités d’eau déminéralisée, il serait par contre absurde et dangereux de stocker de grandes quantités de matières inflammables, explosives ou même simplement très corrosives.

Les locaux où sont stockés les produits doivent être correctement aérés pour éviter toute accumulation de vapeurs explosives ou toxiques. Le local où s’effectuent les expériences doit quant à lui pouvoir être fortement aéré ou vidé de ses occupants en très peu de temps. A défaut de disposer d'une hotte professionnelle à l'épreuve des produits corrosifs, on peut évacuer les gaz s’échappant du dernier flacon d’une expérience en utilisant un tuyau en PVC qui débouchera loin d’une zone de passage pour les humains ou les animaux. Ce tuyau pourra également être dirigé dans un ventilateur puissant et résistant aux produits corrosifs qui aspirera l’air intérieur pour le refouler à l’extérieur. Pour autant que possible, on fera cependant en sorte que les gaz résultant d’une réaction puissent barboter dans une solution neutralisante avant tout rejet à l’air libre.

L’aération d’un local ou l’aspiration des vapeurs ne suffisent cependant pas à écarter tout danger d’explosion ; encore faut-il s’en tenir à des règles élémentaires de prudence avec certains produits. Ainsi, en présence d’une flamme ou d’une source importante de chaleur, ne faut-il jamais déboucher ou laisser ouvert le flacon d’un produit dont les vapeurs sont hautement inflammables. Une vigilance toute particulière devra être de mise, par exemple, lors de l’utilisation d’éther ou de sulfure de carbone car leurs vapeurs s’étendent rapidement en dehors du flacon et sont extrêmement explosives. Elles ont en outre un impact physiologique puisqu’elles peuvent rapidement provoquer des vertiges ou de la somnolence, voire, dans le cas du sulfure de carbone, des atteintes graves pouvant entraîner la mort.

1.2. QUELQUES ACCESSOIRES UTILES

1.2.1. LES STATIFS

Plutôt que d'utiliser un ensemble de statifs métalliques qui ne sont jamais vraiment totalement stables, il vaut mieux s’équiper, au départ, d'une grille formée par des barres métalliques rondes fixées entre elles par des noix de serrage, les barres verticales étant quant à elles fixées dans des pieds métalliques vissés directement sur le plan de travail. Les pieds et les noix de serrage des barres seront achetés auprès d'équipementiers professionnels spécialisés soit dans le matériel de chimie soit dans certains types de rayonnages ou vitrines de magasins. Les barres métalliques rondes pourront être en acier inoxydable, en duralumin ou simplement en aluminium poli, lequel se recouvre à la longue d'une couche d'oxyde très résistante. On les trouvera également chez des équipementiers spécialisés ou tout simplement —pour les barres en aluminium— dans des magasins de bricolage. Il faut éviter les barres en acier qui rouillent très rapidement ou les tuyaux en cuivre qui s'oxydent vite. A cette grille de base, qui supportera tous les types de montages, on pourra joindre, parfois, l'un ou l'autre statif métallique indépendant doté d'une lourde base triangulaire ou, mieux, rectangulaire. La grille rigide ici décrite est parfois remplacée par une autre, transportable, fixée sur deux lourds statifs placés aux deux extrémités du montage. Le bons sens indique, cette fois, de ne réaliser ainsi qu’une grille d’encombrement moyen.

Pour fixer la verrerie et certains appareils, on utilisera toutes sortes de pinces, d'anneaux et de plateaux spécialement conçus à cet effet et maintenus par des noix de serrage diverses elles-mêmes solidement fixées à la grille ou aux statifs. Ces derniers accessoires pourront être achetés dans le commerce spécialisé, sur des sites réservés au matériel d'occasion ou même sur des brocantes. On aura soin, dans un montage conçu par l’emboîtement d’accessoires en verre rodés, de ne pas serrer toutes les pinces afin de laisser subsister un certain "jeu" qui évitera éventuellement la casse de la verrerie en cas de tensions ou de vibrations dues à la réaction elle-même.

Il est un dernier accessoire précieux dont il est bon de posséder au moins un exemplaire : c’est un “boy”, à savoir un élévateur métallique pouvant être ajusté précisément en hauteur à l’aide d’une molette. Il en existe de tailles différentes. L’illustration 5 montre un "boy" sur lequel est posé un ballon de 1L. Le “boy” peut servir à soutenir un montage ou une partie d’un montage. Il est également utilisé pour soutenir des équipements de chauffage et en particulier des bains de sable ou d’huile. Il permet en effet, en le faisant descendre, d’isoler assez rapidement un flacon de l’appareil qui lui transmet des calories, ce qui peut s’avérer très utile en cas d’emballement d’une réaction. Malheureusement, le “boy” reste un appareil très coûteux et les moins onéreux ne sont hélas pas nécessairement à recommander car ils sont parfois fragiles

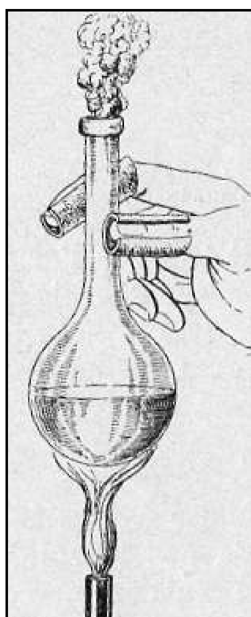

Illustration 5

1.2.2. LES TUYAUX ET LES BOUCHONS

Comme il n’est pas toujours possible de relier entre eux des appareils par des tuyaux entièrement en verre, on utilise fréquemment des tuyaux souples de matières diverses que l’on branche alors sur de courts tuyaux en verre munis si possible d’embouts en forme de tétines ou "olives". Jadis on utilisait beaucoup des tuyaux en caoutchouc rouge (dit caoutchouc anglais). S’ils continuent à être remarquablement pratiques, la tendance, aujourd’hui, est plutôt à l’utilisation de tuyaux en PVC, en silicone translucide ou en téflon. Tous ces tuyaux ont chacun leurs avantages et leurs inconvénients. Les tuyaux en caoutchouc résistent à beaucoup de substances, mais finissent toujours par devenir cassants. Bien que très résistants aux substances chimiques, les tuyaux en PVC clair réagissent à certaines d’entre

elles en s'opacifiant ou en dégageant une substance huileuse. La chaleur d'une réaction peut parfois les faire se ramollir et dilater au point qu'ils peuvent alors se détacher brusquement de l'embout auquel ils étaient jusque-là raccordés, ce qui peut présenter de sérieux dangers. Les tuyaux en silicone qui résistent mieux à la chaleur et à la déformation peuvent, quant à eux, devenir cassants ou se fendiller, soit à la longue, soit même pendant une réaction. Il faudra donc toujours vérifier leur bon état en tirant un peu dessus avant chaque expérience ; si leur surface n'est plus continue mais fendillée, il faut alors les éliminer. On évitera en tout cas d'y faire passer du chlore pour leur préférer alors les tuyaux en PVC. Les tuyaux en téflon restent malheureusement d'un coût relativement élevé et ne sont guère disponibles que chez les équipementiers spécialisés. Contrairement à ce qu'on pourrait penser, ils n'ont pas que des avantages : leur souplesse est très faible et leur élasticité quasi nulle.

Le propre des tuyaux, c'est qu'ils vieillissent tous plus ou moins vite en fonction de l'usage qui en est fait. On ne peut donc les utiliser qu'un nombre limité de fois. En outre, il faut tenir compte qu'à l'occasion de certaines expériences, des dépôts de matières diverses s'y forment. Cet encrassement doit être surveillé car il peut être à la source de réactions imprévues qui peuvent à tout le moins fausser le résultat de certaines expériences.


Illustration 6

Les vieux ouvrage de chimie sont remplis de "trucs" utiles qu'utilisaient alors les chimistes faute d'accessoires sophistiqués mais coûteux tels que ceux utilisés actuellement. Ainsi, par exemple, le chimiste Chaplet a montré qu'un large tuyau en caoutchouc découpé de manière simple permettait d'utiliser la meilleure pince qui soit —la main humaine— pour saisir n'importe quel objet chaud sans risquer de se brûler (Voir l'illustration 6). Le tuyau en caoutchouc préconisé par Chaplet en 1934 dans son petit livre *Pour le chimiste* (Paris, Dunod) pourrait être remplacé avantageusement, aujourd'hui, par un tuyau en silicone ou une simple feuille de silicone enroulée autour de l'objet qu'on veut saisir.

D'autres accessoires en silicone, utilisés désormais pour cuisiner, peuvent de même être "transformés" pour être employés efficacement dans un laboratoire de chimie. On ne dira en effet jamais assez qu'un chimiste amateur ou même un professeur de chimie dans un lycée doivent faire preuve d'ingéniosité pour "détourner" toutes sortes d'objets usuels bon marchés afin qu'ils puissent être utilisés comme ustensiles de laboratoire. Je citerai à titre d'exemple un simple aquarium en matière synthétique pouvant servir de cuve à eau pour recevoir des gaz dans des flacons divers ou certains gobelets en acier inoxydable qui servent pour les arts culinaires et qui peuvent aisément se transformer en creusets.

Les bouchons sont, comme les tuyaux, des accessoires indispensables à la réalisation de montages expérimentaux divers. Qu'ils soient destinés à être fixés sur des cols en verre ou des tubes de matières diverses (verre, silice, céramique, métal...), ils sont habituellement percés d'un ou plusieurs trous cylindriques destinés à laisser passer un ou plusieurs tubes en verre. Les chimistes de jadis utilisaient principalement des bouchons en liège qu'ils perçaient aisément à l'aide d'un perce-bouchon. Ce perce-bouchon était constitué d'un ensemble de tubes creux, s'emboîtant les uns dans les autres et dont chacun faisait un peu l'office d'une mèche creuse affûtée à sa base afin de découper le liège. En faisant tourner ces tubes-mèches tout en appuyant fortement, on les faisait pénétrer dans les bouchons tout en découpant progressivement une carotte de matière dans ceux-ci. Ces bouchons présentaient deux inconvénients majeurs : ils pouvaient s'enflammer aisément et n'assuraient pas une étanchéité parfaite. C'est pourquoi dès que cela fut possible, ils furent généralement remplacés par des bouchons en caoutchouc.

Il existe, grosso-modo, deux types de bouchons en caoutchouc : les rouges et les gris-bleutés. Les premiers sont généralement moins souples que les seconds, lesquels doivent donc leur être toujours préférés. Le commerce spécialisé propose des bouchons en caoutchouc préperforés, le nombre des trous allant généralement de 1 à 5. Prolabo proposa jadis de merveilleux bouchons dont les trous n'étaient resserrés qu'à leurs deux extrémités, ce qui évitait aux tubes de rester collés sur toute leur longueur dans le bouchon en cas de contact prolongé. Ces bouchons ont malheureusement disparu aujourd'hui. Seuls subsistent des bouchons préperforés dont les trous ont le même diamètre sur toute leur longueur. Néanmoins, contrairement aux anciens bouchons Prolabo, les bouchons actuels ne sont que partiellement pré-perforés. En effet, à la base de chaque trou subsiste une fine paroi de caoutchouc qui,

tant qu'elle n'est pas perforée, assure une étanchéité parfaite. Ainsi, un bouchons comportant par exemple 5 trous pré-perforés peut très bien servir de bouchon "plein" si aucune des bases des cinq orifices disponibles n'est perforée par l'utilisateur à l'aide d'un perce-bouchon classique.

Il est illusoire de penser qu'on peut aisément percer tout au long un trou parfaitement cylindrique dans un bouchon en caoutchouc en se servant d'une mèche classique, aussi affûtée soit-elle. On ne réussit jamais qu'à déchiqueter le caoutchouc ! Si l'on veut soi-même percer un bouchon en caoutchouc, il faut utiliser une foreuse montée sur colonne et, en guise de mèche, les tubes perce-bouchons classiques du commerce. La difficulté réside à bien maintenir le bouchon sans le déformer afin que le trou soit parfaitement rond. Le mieux à faire, pour cela, c'est d'utiliser des moules en plâtre dans lesquels les bouchons seront parfaitement maintenus dans leur forme originelle. L'usage de solvants ou de liquides d'amorçage permettant une entrée sans dérapage est recommandé.

On trouve désormais dans le commerce spécialisé des bouchons non percés en silicone. Ils peuvent présenter certains avantages sur les bouchons en caoutchouc et se percent plus aisément. On peut cependant les fabriquer soi-même sur mesure et à peu de frais. Pour ce faire, on choisit par exemple un bouchon du commerce que l'on enduit d'une légère couche de vaseline et on le pose, verticalement, dans une boîte en PVC ou en métal en veillant à ce qu'il subsiste une distance de plus ou moins deux centimètres entre le bouchon et chaque bord de la boîte. Ensuite, on coule du plâtre dans la boîte en veillant à ne pas dépasser la hauteur du bouchon. Lorsque le plâtre est sec, il suffit de retirer le bouchon pour disposer désormais d'un moule parfait dans lequel on pourra couler le silicone sorti directement d'une cartouche de silicone sanitaire qu'on trouve dans tous les magasins de bricolage. Si l'on veut doter son bouchon d'un ou de plusieurs trous, il suffira alors de glisser dans le moule un ou plusieurs tubes en verre de diamètre adéquat et enduits eux aussi d'une légère couche de vaseline. Ce système est surtout intéressant pour fabriquer des bouchons dotés d'un trou central d'un diamètre supérieur à la moitié du diamètre du bouchon, chose qui est très difficile à obtenir par perçage.

1.2.3. LES APPAREILS DE CHAUFFAGE

Trois appareils de chauffage classiques, au gaz, sont le bec bunsen (conçu principalement par le chimiste Bunsen et dont il existe de nombreuses variantes), le bec mecker (inventé par le chimiste Mecker et qui est davantage adapté au chauffage des creusets) et la rampe de becs (bunsen ou mecker) qui sert à chauffer des tubes réfractaires ou autres sur des longueurs de 10 à 20 cm (L'illustration 7 montre un exemple de ces deux types de rampes). Tous ces appareils doivent évidemment fonctionner avec le type de gaz pour lequel ils ont été prévus.

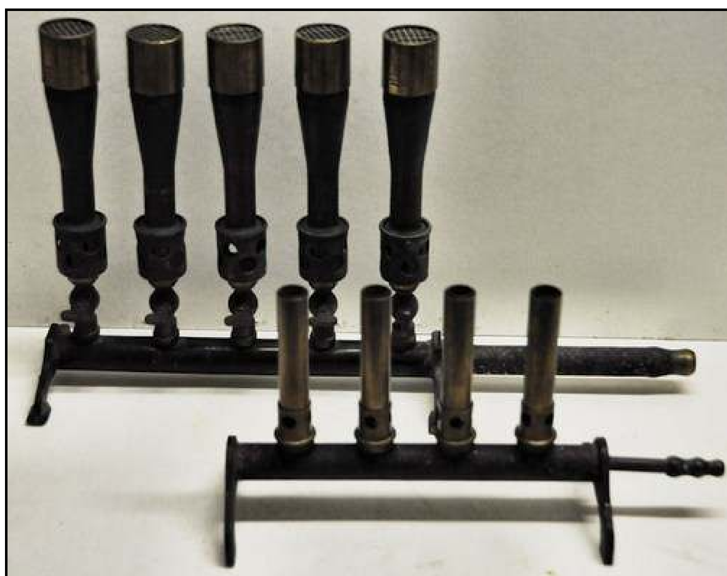

Illustration 7


Illustration 8

Le bec bunsen bien connu de la société camping gaz est quant à lui aisément transportable du fait qu'il fonctionne grâce à une cartouche de gaz remplaçable. Il présente cependant le net inconvénient de laisser cette cartouche à nu, de telle sorte qu'elle est aisément attaquable par des acides. Je

recommande plutôt l’usage d’autres appareils du même genre, proposés à moindre prix et sous diverses marques, dont la cartouche est enfermée dans une cloche plastique de couleur (voir illustration 8).

Un chalumeau portatif à gaz muni d'un bec fin et large (dit papillon) peut être très utile pour plier des tubes en verre de diamètre assez modeste. On trouve désormais de tels chalumeaux, pour un prix raisonnable, dans les magasins de bricolage. Dans les mêmes magasins ou au rayon camping de certaines grandes surfaces on peut également trouver à très bas prix de petits réchauds à gaz portatifs très efficaces dotés d'un allumage piezzo-électrique et qui fonctionnent eux aussi au moyen de cartouches de gaz aisément remplaçables.



Illustration 9

En ce qui concerne les bec bunsen ou mecker, il peut être plus pratique, bien souvent, d’utiliser des versions “cintrées”, c’est-à-dire des becs qui, au lieu d’être étirés en hauteur, sont disposés couchés et courbés à leur extrémité (L’illustration 9 montre un bec mecker droit et un autre, cintré). Nettement moins fréquents que les becs classiques, ils sont surtout avantageux pour les gains de place obtenus dans des montages en hauteur, comme certaines distillations. Le bec mecker cintré visible sur l’illustration 9 peut en outre être fixé de deux manières différentes à son pied rond afin que sa flamme puisse être projetée aussi bien horizontalement que verticalement.

Un problème fréquemment rencontré avec le chauffage au gaz est celui qui consiste à chauffer un récipient en verre d'une manière aussi uniforme que possible. Les éprouvettes mises à part, il ne faut en effet jamais porter la flamme directement sur un récipient en verre, fut-il fait d'un excellent verre de type boro 3.3 (voir plus loin). Le matériel de laboratoire classique comporte à cet effet deux types d'accessoires de forme généralement carrée : soit des grilles métalliques simples, soit des grilles métalliques dont le centre a été recouvert d'une couche en céramique. La seconde diffuse la chaleur bien davantage que la première et elle est surtout employée lorsque le chauffage doit être lent. Ces grilles conviennent aux récipients dont la base est plane ; mais que faire pour un ballon à fond rond ? Je conseille dans ce cas d'utiliser de fines grilles en acier inoxydable que l’on peut récupérer dans des ustensiles de cuisine tels que "chinois" ou passoires. Elles s'adaptent relativement bien aux panses des ballons en épousant leur forme. Attention : il est bon ici de faire remarquer que l’usage des grilles —qui "coupent" en quelque sorte la flamme— produit du monoxyde de carbone toxique, ce que ne signalent pratiquement jamais les ouvrages de chimie. Prévoir, en conséquence, une ventilation suffisante.

L'usage d'une plaque chauffante électrique individuelle peut également être utile, surtout quand on chauffe des matières très inflammables ; mais elles ne convient qu’aux récipients à fond plat.

Les laboratoires professionnels sont souvent équipés de chauffe-ballons électriques. Ces derniers sont très coûteux à l'achat, énergivores et ne sont généralement adaptés qu'à un seul diamètre de ballon, de telle sorte qu’il en faut autant qu’il existe de volumes différents de ballons dans le laboratoire. S'ils sont si souvent utilisés, c'est parce qu'ils englobent admirablement la panse d'un ballon à fond rond et que ce chauffage uniforme crée moins de risques de rupture du verre. Comme les plaques électriques, les chauffe-ballons ont comme principal inconvénient le fait qu'ils conservent une certaine chaleur résiduelle après que l'alimentation électrique ait été coupée. Ces appareils électriques conviennent donc mal aux réactions qui risquent de s'emballer... d’où l’usage particulier des “boys” signalé ci-dessus. Compte tenu des inconvénients énumérés ici, il est logique de s’interroger sur l’origine de la vogue actuelle des chauffe-ballons électriques dans les laboratoires. Sans doute y a-t-il eu là, comme en bien d'autres choses, un effet de mode couplé à un effet de tradition. Les plus anciens ballons (tout comme les cornues) étaient arrondis parce qu’ils étaient plus faciles à fabriquer ainsi. Et c'est pour chauffer uniformément des ballons ronds que furent finalement inventés les chauffes-ballons électriques. Mais aujourd'hui l’industrie fabrique des ballons à fond plat et des erlenmeyers qui sont aussi résistants que les ballons à fond rond et qui peuvent être aisément chauffés sur des plaques électriques ou des toiles métalliques planes.

Que conclure de ce qui précède ? Qu’aujourd’hui, le chauffage au gaz de flacons à fond plat est plus pratique et moins onéreux que le chauffage électrique de ballons ronds. Cependant, le chauffage au

gaz, avec sa flamme, ne convient pas du tout quand on manipule des solvants dont les vapeurs sont hautement inflammables. Dans ce dernier cas, il faut impérativement recourir aux systèmes électriques pré-décrits ou... à air chaud. Ce dernier type de chauffage, nettement moins fréquent que les précédents, s'effectue au moyen d'instruments spécialisés coûteux dérivés de la technologie des décapeurs thermiques. Que l'amateur ne tente surtout pas d'utiliser un authentique décapeur thermique pour travailler avec des substances volatiles hautement inflammables, car ces appareils produisent souvent des étincelles au démarrage ou comportent une résistance portée au rouge qui est en contact direct avec l'air atmosphérique.

1.2.4. EMBALLEMENT DES REACTIONS

Le moment me semble bien choisi pour dire un mot à propos de l'emballement de certaines réactions.

Comme le diamètre d'un erlenmeyer se réduit de plus en plus de bas en haut, si une réaction s'emballe dans un tel vase, la vitesse à laquelle le liquide monte entre les parois s'accélère de plus en plus. Dès lors, cela peut provoquer facilement un rapide débordement du liquide ou une montée de ce dernier à l'intérieur d'une colonne de distillation, voire l'envahissement brutal d'un flacon laveur contenant un liquide qui pourrait réagir dangereusement. Un tel débordement peut être aisément évité dans un ballon si celui-ci a été rempli, au départ, bien en-dessous de son niveau médian. En effet, le bouillonnement du liquide fera qu'en montant le long des parois du vase il occupera une surface de plus en plus grande, ce qui aura généralement pour résultat de ralentir l'emballement. Avant de choisir un vase d'expérimentation, on doit donc toujours réfléchir à ce qui pourra se passer dans celui-ci pendant l'expérience.

1.2.5. LES AGITATEURS

En gros, il existe deux types d'agitateur automatiques. Les premiers créent des mouvements de vagues dans un liquide en secouant un flacon fixé sur un plateau oscillant. Les seconds créent des tourbillons au sein même de la masse du liquide. Les premiers étant principalement utilisés en biochimie et biologie, je n'examinerai que les agitateurs du second type.

Ceux-ci se divisent également en deux catégories : les électro-mécaniques et les magnétiques.



Illustration 10

Le principe de fonctionnement des agitateurs magnétiques est simple : un barreau métallique tourne sous une surface plane sur laquelle est posé un flacon contenant le liquide à agiter. Dans ce flacon on glisse un barreau aimanté enfermé dans une coque en téflon. Lorsque le barreau inférieur se met à tourner, il entraîne avec lui le barreau recouvert de téflon qui, par son mouvement, crée un vortex dans le liquide. De gauche à droite sur l'illustration 10 on peut voir trois agitateurs de ce type. Le premier est un petit modèle qui convient aux faibles quantités de liquide. Peu coûteux, il est fragile, surtout si le moteur doit forcer avec de gros volumes ou des liquides sirupeux. Il n'est en outre équipé que d'un seul bouton qui règle à la fois le démarrage et la vitesse. Au centre, on peut voir un agitateur professionnel prévu pour de gros volumes. Il est équipé d'un bouton marche/arrêt, d'un bouton pour la vitesse de rotation et même d'un écran où cette vitesse est affichée avec précision. A droite enfin, se trouve un agitateur muni d'une plaque chauffante. De tels agitateurs doivent être équipés au minimum d'un bouton marche/arrêt et de deux autres boutons, l'un servant au réglage de la vitesse

de rotation et l'autre au réglage de la température. Seuls les deux gros appareils sont équipés d'une prise de terre. Ils comportent, en outre, à l’arrière de leur partie horizontale, un trou à pas de vis qui permet d'y fixer une barre ronde verticale. Ces agitateurs se transforment alors en véritables statifs pouvant convenir pour stabiliser un appareil peu lourd. En ce qui concerne ces agitateurs, il faut se méfier des appareils chinois récents, légers et fragiles qui imitent les lourds agitateurs occidentaux visibles sur l’illustration 10 mais qui risquent de chuter si on fixe à leur barre verticale un objet dépassant à peine quelques centaines de grammes.



Illustration 11

Les agitateurs électro-mécaniques (voir illustration 11) sont moins employés que les précédents. Ils s'imposent lorsque le volume à brasser est très important ou particulièrement sirupeux. Ils sont habituellement constitués d'un gros moteur qui se place au-dessus d’un récipient contenant un liquide à agiter, moteur auquel on peut fixer une tige en acier inoxydable ou en verre qui plonge directement dans le récipient. La forme même de l’extrémité de la tige ainsi que la vitesse de rotation, réglable, permettent d’engendrer un tourbillonnement plus ou moins important dans le liquide. Soit le récipient reste ouvert, soit il est obturé par un système spécial (en téflon ou en verre avec mercure) qui assure un joint hermétique.

La plupart de ces moteurs sont très lourds car très puissants et ils doivent donc être accrochés de préférence à une grille solidement fixée à la paillasse plutôt qu’à un simple statif portable. Ces appareils coûtent plusieurs centaines d’euros car ils ne sont pas produits en masse. Aujourd'hui, cependant, un bon bricoleur peut fabriquer lui-même un agitateur électro-mécanique à l’aide d’une foreuses équipées d’un bon régulateur de vitesse. Il pourra lui-même obtenir une tige d'agitation à l'aide d'un tube en verre plein dont il pliera adéquatement une des extrémités. La véritable difficulté dans ce cas consiste, au final, à trouver un système de fixation solide et stable entre la foreuse et une barre de fixation.

Dernier détail : un agitateur mécanique professionnel, comme celui visible sur l’illustration 111, accepte que la tige d’agitation —fixée par un mandrin classique de foreuse— traverse la totalité du corps de l’appareil, ce qui permet, sans modifier la fixation de l’appareil, d’adapter aisément la hauteur de la tige par rapport à divers récipients. Une tige d’agitation ne pouvant traverser de part en part une foreuse, il faut évidemment déplacer cette dernière en hauteur si on utilise consécutivement des récipients bien différents. D’un point de vue pratique, on y perd en commodité et en efficacité tout en augmentant évidemment les dangers de casse ou de brûlures par produits chimiques.



Illustration 12

Un autre type d’agitateur fréquemment utilisé est appelé "vortex." Dans sa version la plus habituelle (voir illustration 12), il présente à sa partie supérieure une pièce en matière plastique qui a la forme d’une coupe et qui est capable d’accueillir le fond d’une éprouvette dont le diamètre peut aller jusqu’à 30 mm. Cette coupe en matière plastique est animée d’un mouvement orbital qui engendre, dans le liquide contenu dans l’éprouvette, un vortex extrêmement puissant capable de solubiliser très rapidement une substance solide. L’appareil fonctionne en mouvement continu ou uniquement lorsqu’on appuie un tube à essais sur la pièce sommitale. Il s’agit là encore d’un appareil assez coûteux dont un amateur peut aisément se passer.

Enfin, il faut signaler un type d’agitateur électro-mécanique assez rarement utilisé en dépit, pourtant, de son extraordinaire efficacité. Cet agitateur brasse les liquides au moyen d’une tige au bout de laquelle est fixée un disque en métal ou en verre perforé de nombreux tous. Cette tige, et avec elle son disque, sont animés d’une oscillation verticale de faible ampleur mais à haute fréquence, ce qui a pour effet de produire un brassage considérable dans le liquide au point de pouvoir émulsionner rapidement deux liquides non miscibles (exemple : eau + huile).

L’illustration 13 montre un de ces agitateurs en plein fonctionnement. On peut constater que l’agitation est si forte qu’une véritable colonne de liquide se forme autour de la tige agitatrice et qu’une mousse apparaît tout-autour de la surface interne du flacon.


Illustration 13

Les caractéristiques de cet appareil nécessitent de l’employer avec un ballon à très large col (celui-ci devant laisser passage au disque fixé à l’extrémité de la tige) et de placer sur le col, autour de la tige, une plaque perforée faisant office de couvercle anti-éclaboussures. Un accessoire spécial assurant une fermeture étanche existe, certes, mais il est d’un usage complexe et délicat.

Outre le brassage considérable qu’il peut fournir, cet appareil a un autre avantage : la tige d’agitation ordinaire peut être remplacée par une tige creuse qui peut être à son tour reliée à un appareil produisant un gaz qu’on souhaite dissoudre dans le liquide ou qui doit réagir avec celui-ci. Le brassage assure alors une dissolution ou une réaction nettement plus rapide.

1.2.6. L’EPIRADIATEUR


Illustration 14

L’épiradiateur (voir illustration 14) est un appareil mal connu et qui peut rendre pourtant de très grands services. Il est malheureusement horriblement coûteux et peu de laboratoires scolaires ou amateurs en sont équipés. Il est entièrement en silice et se présente sous l’aspect d’un long manche terminé par une coupole. Dans cette dernière est logé un système chauffant de type infra-rouge. On place la partie plane de la coupole au-dessus d’une solution que l’on doit faire évaporer et on branche. La solution liquide s’évapore rapidement et le sel apparaît, bien sec, sans subir la rapide décomposition éventuelle qu’un chauffage dans une coupelle par bec bunsen peut souvent engendrer. Les épiradiateurs existent en tailles différentes dépendant de leur puissance électrique et, donc, de leur capacité à agir rapidement sur un volume plus ou moins important de solution. En raison de l’énorme chaleur qu’ils dégagent, il est important de maintenir ces appareils éloignés d’objets ou de matières inflammables ou même déformables. Pour des raisons évidentes, cet appareil ne convient donc absolument pas à l’évaporation de solutions à base de solvants inflammable.

1.2.7. LA VERRERIE

La verrerie doit être de bonne qualité. Il faut se méfier en particulier de certains appareils anciens, achetés sur des brocantes. Bien que très décoratifs, ils sont en revanche faits d'un verre très fragile et peu adapté aux modes de chauffage modernes. Il faut se méfier tout autant de <u>certaines</u> fabrications modernes chinoises ou indiennes, peu résistantes aux chocs mécaniques car elles sont beaucoup trop minces.

Les appareils de laboratoire modernes sont principalement fabriqués au départ de deux types de verre : le verre dit “de chimie” ou sodo-calcique et le verre borosilicaté appelé parfois erronément “Pyrex”, ce terme désignant non un type de verre mais une marque déposée. Le verre sodo-calcique est relativement fragile, car très sensible aux chocs thermiques. Il convient cependant à certains types d’appareils qu’on ne chauffe jamais comme par exemple un verre à pied, un flacon laveur, une éprouvette graduée, ou une pipette. Dans la mesure du possible, il faut cependant de préférence choisir des appareils en verre borosilicaté dits "boro 3.3", lesquels sont majoritairement employés dans les laboratoires modernes, non seulement pour leur résistance aux chocs thermiques, mais également pour leur neutralité chimique et leur robustesse mécanique. Les deux plus grandes marques sous lesquelles ce type de verre est vendu sont Pyrex et Schott/Duran. Si Pyrex désigne toujours du verre borosilicaté de type 3.3, en revanche ce n’est pas toujours le cas pour la firme Schott/Duran qui commercialise aujourd’hui plus de 400 verres différents ! Parmi ceux-ci, l’actuel boro 3.3 correspond à peu de chose près à l’ancien D50 de la même marque tandis que leur G20, appelé aussi "Fiolax", est également un verre borosilicaté, mais aux performances moindres. Les performances des verres tiennent en effet

principalement à leur coefficient de dilatation : plus celui-ci est faible (3.3 pour les boros de bonne qualité) et meilleure sera la résistance aux chocs thermiques. Avant un achat, il importe donc de bien lire les catalogues ou ce qui est imprimé de manière indélébile sur les flacons eux-mêmes. S'il n'y a rien d'indiqué, la prudence s'impose.

Une technique apparue relativement récemment permet désormais de colorer en surface le verre borosilicaté de manière à le rendre inactinique. Certains appareils sont déjà vendus, neufs, ainsi colorés ; mais la plupart peuvent être colorés à-posteriori par des spécialistes. Cette opération a évidemment un coût et se révèle rarement nécessaire pour un chimiste amateur ou même un professeur de lycée.

Il n'est évidemment pas facile de distinguer à vue d'oeil chacun des principaux types de verre utilisés en laboratoire. Le verre de chimie a généralement une couleur vert olive tirant souvent sur le jaune. Le borosilicaté, lui, varie du vert émeraude au bleu électrique.

Meilleure encore que le verre borosilicaté, il y a la silice pure, transparente ou opaline. En coupe, un tube en silice apparaît d'un blanc grisâtre. La silice offre une remarquable résistance aux brutales différences de température car son coefficient de dilatation est quasi nul, au point qu'un tube en silice porté au rouge peut être sans dommage plongé dans l'eau froide. Mais la silice n'a pas que des avantages. En effet, il ne faut par exemple jamais chauffer à forte température des alcalis, des carbonates, du carbone, du magnésium ou des sels de magnésium dans ce matériau car il réagirait avec eux en se dégradant aussitôt. Il est en outre important de savoir que les appareils en silice sont beaucoup plus rares et toujours beaucoup plus coûteux que les appareils en verre borosilicaté.



Illustration 15
A gauche, un tube en verre de chimie. Au centre, un verre de type "Pyrex".
A droite, un tube en silice.

Beaucoup des appareils modernes en verre destinés à des montages complexes sont désormais munis de rodages mâles ou femelles aux dimensions normalisées de manière à permettre de les relier directement entre eux ou au moyen d'allonges elles-mêmes rodées à la manière d'une sorte de jeu de construction dont les différentes pièces s'emboîteraient les unes dans les autres même si elles proviennent de fabricants différents. Afin d'assurer l'étanchéité de ces rodages et de ces jonctions, certains chimistes utilisent encore des graisses, tandis que d'autres préfèrent simplement quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le commerce livre également des godets en téflon, mieux adaptés en principe. Je leur préfère cependant les rubans en téflon peu coûteux utilisés par les plombiers et qui sont disponibles en différentes largeurs et épaisseurs. Le débutant doit absolument retenir que les rodages anciens n'étaient en aucun cas normalisés et qu'en conséquence il est exclu de les utiliser pour des montages réalisés avec des allonges modernes.

Pour conserver leurs produits chimiques, les chimistes de jadis utilisaient souvent des bouteilles et bocaux entièrement en verre et dont les bouchons étaient rodé. Ces bouchons, non normalisés, n'étaient forcément pas adaptables d'un flacon sur un autre et n'assuraient même jamais une étanchéité totale. De ces flacons, que l'on trouve en nombre sur les brocantes, on peut donc dire qu'ils sont très décoratifs mais peu pratiques, voire dangereux et donc à éviter. Ils avaient encore un autre inconvénient : lorsqu'ils contenaient des solutions salines, celles-ci s'étalaient en une fine couche entre la paroi du goulot et le bouchon lui-même, puis, par évaporation, le sel restait emprisonné en cet endroit et bloquait le bouchon dans le goulot. Combien de fois des chimistes n'ont-ils pas brisé un flacon ou ne se sont-ils pas

blessés parce qu’une telle mésaventure leur était arrivée ! On n’utilise donc plus ces flacons dans les laboratoires modernes. En lieu et place, on leur préfère désormais des flacons en verre épais, généralement de couleur brune, dotés de larges bouchons à visser en matière plastique et contenant, à leur partie supérieure, une pastille en téflon. Cette pastille assure à elle seule une excellente étanchéité. Les goulots de ces flacons sont souvent munis d'une bague en matière plastique dont le relief en forme de mince corolle sert d'anti-goutte (pour empêcher le liquide de couler à l’extérieur le long du goulot). Un autre type de flacon très utilisé désormais dans les laboratoires est le flacon abusivement nommé "ISO" muni d'un large bouchon à visser en matière plastique et, généralement, d'une bague anti-goutte. Ces flacons, assez coûteux, sont en principe faits en verre épais incolore borosilicaté. En principe seulement car il y a des "imitations" en verre sodo-calcique. Il en existe également de très coûteux dont la surface est recouverte d’une pellicule de couleur brune inactinique. Les flacons ISO peuvent recevoir divers types de bouchons de couleurs différentes. Les plus communs n’assurent pas la même étanchéité que ceux, beaucoup plus coûteux, pourvus d’une capsule en téflon ou d’une capsule en silicone recouverte de téflon.

A ces classiques flacons modernes assez coûteux le chimiste amateur pourra préférer les bouteilles en verre ordinaire incolore ou brun qui sont vendues en pharmacie et dont le même type de bouchon, à visser et en matière plastique blanche, convient à tous les volumes (de 100 ml à 1 L). Ces bouchons sont faits de telle sorte qu'ils assurent une assez bonne étanchéité. Attention cependant de ne pas trop les serrer car ils peuvent se casser au niveau de leur partie supérieure des heures ou des jours après avoir été fixés, ce qui peut présenter un certain danger. Ces bouteilles vendues dans les pharmacies peuvent également se fermer à l'aide d'un bouchon en matière plastique noire. Moins hauts que les précédents, ils sont cependant beaucoup plus solides et peuvent s'adapter aisément sur des bagues anti-goutte en PVC glissées dans le col même des bouteilles. L'ensemble bouchon-anti-goutte assure alors une très bonne étanchéité et une grande solidité.

J’ai dit que tous ces flacons en verre pouvaient être de couleur brune ou incolore. Un usage (de moins en moins respecté) veut qu’en principe tous les liquides réputés dangereux pour quelque raison que ce soit, soient placés dans des flacons en verre brun, lesquels avaient été conçus, au départ, pour filtrer certains rayonnements lumineux qui agissaient sur les substances qui y étaient contenues. Des raisons un peu identiques avaient conduit jadis à utiliser également des flacons de couleur verte ou bleue. Ces derniers ont presque totalement disparu des laboratoires modernes.

1.2.8. QUELQUES FLACONS DE STOCKAGE PARTICULIERS

La conservation des substances chimiques courantes ou non exige certaines précautions.

Quelques produits solides ou liquides doivent absolument être protégés de la lumière solaire ou des UV. C’est pour eux que furent créés les flacons en verre brun ; mais il est utile ou même prudent néanmoins de stocker ces flacons dans des armoires où ils resteront complètement dans l’obscurité.

Divers flacons fermant bien, y compris en PVC, conviennent pour contenir de l'acide sulfurique concentré. Cependant, cet acide étant très avide d'eau, la moindre goutte de celui-ci qui se trouve dans le filet du bouchon attire de l'eau et ce mélange eau-acide risque de couler lors de l'ouverture du bouchon, souillant la paillasse ou brûlant les doigts du chimiste. Si l'on essuie machinalement le sommet ou le filet du col du flacon à l’aide d’un papier absorbant ou d’un chiffon, ces derniers subissent une carbonisation qui peut ensuite souiller l'acide lorsqu'on le fait à nouveau couler hors du flacon.


Illustration 16

En conséquence de cela, le seul flacon qui me paraisse convenir parfaitement à l'acide sulfurique concentré est de type ancien, en verre brun ou incolore (voir illustration 16). Le col de ce flacon est évasé en forme de corolle florale et son bouchon a la forme d'une cloche dont la partie inférieure, rodée à l'intérieur, vient s'appuyer sur la surface extérieure de la "corolle" elle aussi rodée. Au centre se trouve une pièce en verre démontable, cylindrique et creuse qui s'ajuste, par un rodage émeri, à l'intérieur du col. Cette pièce comporte un bec à sa partie supérieure et une profonde échancrure au

niveau de l'ajustage dans le col de la bouteille. Le principe de fonctionnement de ce type de bouteille est le suivant : lorsque le bouchon-cloche est retiré, on verse l'acide qui s'écoule d'autant plus facilement par le bec verseur que l'air peut éventuellement rentrer dans la bouteille par l'échancrure dont question plus haut. Une fois le flacon redressé, de l'acide peut couler dans la corolle et, de là, retomber par la suite dans la bouteille par la même échancrure. Il faut, pour que l'étanchéité soit parfaite, graisser la partie émeri de la corolle et entourer l'émeri de la pièce centrale d'un ruban de téflon sanitaire. Ce type de flacon n'existe plus dans le matériel moderne et on ne peut donc le trouver que sur des brocantes. Attention : il ne faut pas confondre ce flacon avec les “flacons à acide” anciens ou modernes (illustrations 17 et 17bis) qui ne comportent pas de pièce centrale amovible et qui sont de ce fait simplement munis d'une double fermeture rodée dite de sécurité.



Illustration 17



Illustration 17bis

Les solutions très alcalines (y compris les ordinaires eau de chaux ou de baryte) doivent être impérativement conservées dans des flacons en PVC car elles attaquent le verre qui devient d'abord opalin puis s'écaille en longues lamelles fines qui finissent par tomber au fond du vase lorsque ce dernier est agité.

La conservation du brome est parfois jugée si délicate que certains laboratoires préfèrent le fabriquer au fil des nécessités. Néanmoins, le brome peut être conservé sans trop de risques dans des flacons en verre brun dotés d'un bouchon en PVC munis d'un joint en téflon ; mais il doit être maintenu dans un endroit très frais et bien ventilé en restant éloigné de substances avec lesquelles il pourrait réagir. A la longue, le brome attaque la matière plastique des bouchons. Il faut donc changer périodiquement ces derniers.

L'iode, quant à lui, se sublime peu à peu, quelles que soient les précautions prises. Je recommande de le conserver dans un flacon en verre à col large fermé par un bouchon muni d'un joint en téflon ou d'un bouchon en verre entouré de téflon sanitaire et sur lequel on fera fondre de la bougie afin d'assurer une très bonne obturation. Pour une meilleure isolation d'ensemble, ce flacon pourra être placé dans un pot en PVC fermant bien ou dans un pot en verre destiné aux confitures et muni d'un joint en silicone. On remarquera pourtant que ce pot se colorera peu à peu en brun, par suite de la sublimation inévitable de l'iode. Il faut bien entendu impérativement conserver l'iode et les flacons qui le contiennent dans un endroit très frais et éloigné d'autres substances réactives.

Le phosphore blanc, en bâtons, réagit au contact de l'air. Pour cette raison il est conservé noyé dans de l'eau bouillie, celle-ci s'enlevant aisément à l'aide d'un simple papier filtre au moment de l'utilisation. Le flacon sera de préférence en PVC opaque ou en verre brun conservé dans le noir. Les bâtons seront découpés à l'aide d'une lame en matière plastique ou céramique sous une couche d'eau.

Le sodium et le potassium réagissent avec l'eau et l'air. Leurs fragments sont désormais souvent vendus conservés dans l'huile. Il vaut cependant mieux les conserver dans du pétrole, ce dernier s'enlevant bien plus facilement à l'aide d'un papier filtre au moment de l'utilisation. Le flacon sera de préférence en verre brun. On doit découper les morceaux à l'aide d'un couteau en PVC ou en céramique et le faire sur une plaque en verre ou en céramique solide. Les aiguilles et couteaux métalliques sont à rejeter. Replacer immédiatement le surplus non utilisé dans le flacon d'origine et utiliser ensuite rapidement le morceau découpé.

Le magnésium en tournure ou en poudre et surtout le chlorure d'aluminium réagissent à l'humidité de l'air. Il doivent donc être conservés dans des flacons en verre ou PVC fermant très hermétiquement grâce à un bouchon à visser comportant un joint en caoutchouc ou en silicone. Le magnésium en fil sera quant à lui conservé dans un sachet en plastique bien étanche enfermé lui-même dans une boîte PVC étanche.

L'eau oxygénée peut dégager son oxygène au contact de la moindre particule de matière organique ou de poudres fines (y compris de la poussière). On doit donc la conserver dans des flacons en PVC à goulot étroit si possible muni d'une crépine en PVC servant de filtre anti-poussière. Le bouchon lui-même doit être équipé d'une vanne spéciale agissant en cas de surpression. Se méfier comme de la peste des bidons PVC dans lesquels l'eau oxygénée est vendue dans certains magasins de bricolage. On les y trouve d'ailleurs souvent bombés dans leur partie inférieure ce qui est déjà un signe de risque majeur. Si vous devez transvaser dans un flacon de sécurité de l'eau oxygénée achetée dans un magasin de bricolage, veillez à ce que le flacon récepteur soit rigoureusement propre et faites un essai avec un peu d'eau oxygénée promenée sur ses parois pour voir s'il n'y a pas de dégazage inopportun.

La solution du chlorure ferrique se conserve mal dans un flacon en verre qu'elle finit par colorer d'un dépôt qu'il est impossible d'enlever. Ce phénomène ne se produit pas dans les flacons en PVC.

Nombre d'autres substances exigent un stockage qui leur est approprié. Le chimiste professionnel ou amateur tiendra compte des propriétés de chacune pour évaluer au mieux le mode de stockage qui leur convient. Il songera pour chaque produit à l'éloigner d'autres avec lesquels il pourrait réagir vivement en cas de rupture des deux flacons lors d'un tremblement de terre ou autre accident majeur du genre.

1.2.9. QUELQUES FLACONS USUELS POUR EXPERIENCES

Les flacons non spécifiques le plus souvent utilisés pour réaliser des expériences sont les éprouvettes, les ballons, les erlenmeyers et les béchers. Il convient d'en dire quelques mots.

Les béchers (également appelés "vases de berlin" ou "berlins") sont des flacons cylindriques de forme haute ou basse, pourvus ou non d'un bec verseur. Les plus fréquents sont en verre, mais il y en a aussi en diverses matières plastiques, en téflon, en silice ou même en porcelaine. Pratiques pour toutes sortes de manipulations à chaud ou à froid (selon leur matière), ils ont désormais détrôné tous les types de verres à pied utilisés jadis dans les laboratoires et qui ne pouvaient ni être chauffés ni être empilés les uns dans les autres, contrairement aux béchers. Un type particulier de bécher est le vase dit "à saturation". Au lieu d'être cylindrique, il se resserre vers le haut, un peu comme un erlenmeyer.

Les ballons sont soit à fond rond soit à fond plat, avec des cols larges, étroits, courts ou longs. Les ballons à fond rond étaient jadis réputés plus solides que ceux à fond plat et, pour la cause, davantage utilisés. Ce n'est plus le cas aujourd'hui grâce aux techniques modernes de fabrication. Le ballon à fond rond reste une nécessité quand on utilise des chauffe-ballons électriques ; mais sinon, les uns valent les autres. Il existe encore d'autres types particuliers de ballons dont les deux plus fréquents sont le kjeldahl ou le ballon à fond pointu, dit "piriforme". Le kjeldahl, du nom du chimiste Danois qui le conçut, n'est jamais qu'un ballon à très long col dont la panse est allongée vers le haut. Il existe également d'autres ballons dont la panse a la même forme mais qui n'ont qu'un col court. Ceux-là n'ont reçu aucun nom particulier et sont généralement utilisés pour de coûteux évaporateurs électromécaniques.

Les erlenmeyers (également appelés "erlens") tirent leur nom du chimiste Allemand qui les conçut. Il s'agit de vases cylindrico-coniques qui vont en se rétrécissant au départ d'une large base plane. Le col est soit large, soit étroit, mais toujours assez court. Pratiques pour chauffer rapidement des liquides ils ont comme défaut majeur le fait qu'une réaction qui s'y emballe, même légèrement, ne se trouve pas freinée par l'élargissement des parois et de la surface supérieure comme c'est le cas dans un ballon peu rempli (voir ce qui a été dit à ce sujet au chapitre 1.2.3.). Un type particulier d'erlenmeyer est celui qui est dit "pour filtration." Ce dernier possède une tubulure latérale à laquelle on peut brancher une pompe à vide. L'entonnoir filtrant traverse un bouchon fixé dans le goulot et c'est la dépression interne causée par le vide qui accélère ou permet la filtration. On peut également utiliser ces erlenmeyers pour la production de nombreux gaz. Dans ce dernier cas, le gaz s'échappe par la tubulure latérale tandis que le réactif liquide devant agir sur un solide placé dans le flacon est versé par un entonnoir à robinet passant au travers d'un bouchon fixé dans le col. Les erlenmeyers à filtration étant conçus pour résister à des vides poussés sont souvent en verre épais et il est donc déconseillé de les chauffer autrement qu'au bain marie ou au bain de sable.

Hormis les entonnoirs et les éprouvettes à bord droit ou évasé, voire à fond pointu (ces dernières étant surtout employées pour les centrifugations), il faut encore parler de quelques flacons réservés à des usages plus spécifiques...

Les woulffs sont en quelque sorte des bouteilles cylindriques munies de plusieurs goulots supérieurs ou inférieurs. Les goulots supérieurs peuvent être au nombre de 1, 2 ou 3 et il peut y avoir également 1 ou 2 goulots inférieurs, s’ouvrant alors dans la partie verticale de la paroi de la bouteille. Très en vogue jadis, ces flacons en verre ordinaire ou de chimie ont aujourd’hui été remplacés par des ballons à plusieurs cols ou même des réacteurs (nettement plus coûteux). Il existe une variante particulière de woulff qu’on nomme aussi "flacon à décanter." Il s’agit de bouteilles munies d’un goulot supérieur et d’un autre, inférieur, auquel on adapte généralement un robinet. De gros flacons de ce genre étaient jadis utilisés comme aspirateurs d’air : on les remplissait d’eau et c’est leur vidange, par le bas, qui créait un appel d’air canalisé au départ du goulot supérieur. De gros flacons de ce genre sont également utilisés dans les laboratoires modernes comme "bonbonnes" à eau distillée ou autres réactifs liquides qu’on prélève alors au moyen du robinet fixé à la tubulure inférieure.


Illustration 18

Les tubes ou colonnes à dessécher existent sous de nombreuses formes différentes. Le plus simple est évidemment le tube classique, rempli d’une substance desséchante. Une variante célèbre est la "colonne à dessécher" (illustration 18) reposant verticalement sur un pied large et comportant un étranglement situé assez bas, un peu au-dessus de la tubulure latérale inférieure par laquelle le gaz pénètre. Pour le même usage on utilise également des tubes recourbés en U (munis ou non de robinets supérieurs), ces derniers étant également souvent utilisés pour des expériences d’électrolyse.



Illustration 19

Enfin, il y a les flacons laveurs de toutes sortes, mais dont le plus célèbre est le drechsel qui comporte, lui aussi, quelques variantes (voir illustration 19). Le drechsel (du nom d’Edmund Drechsel qui en inventa le principe) est un flacon cylindrique dans le col duquel s’adapte une cloche creuse comportant à la fois un tube de sortie et un tube plongeant jusqu’au fond du flacon. Le gaz arrive par le tube plongeant, traverse le liquide et s’échappe par le tube de sortie situé en haut de la cloche. Les modèles les plus sophistiqués sont munis d’un disperseur de gaz formé par une plaque en verre fritté (à gauche sur l’illustration 19). Une autre forme de drechsel fut jadis conçues par la firme française Sovirel qui adapta la cloche tubulée sur des flacons de type Pyrex conçus au départ pour stocker des produits liquides. L’adaptation se faisait via un bouchons à visser dénommé SVL munis de joints souples et étanches (à droite sur l’illustration 19). Le tube à cloche pouvait coulisser en hauteur dans le bouchon afin de s’adapter à la taille du flacon (généralement 250 ou 500 ml). Malheureusement, ce coulissage possible rendait parfois l’étanchéité peu rigoureuse et si ces flacons étaient précieux pour la conservation des produits avant l’apparition des flacons "ISO", ils n’étaient pas toujours à conseiller comme flacons laveurs en dépit de leurs indéniables qualités.

1.2.10. LA REFRIGERATION

Un bon nombre d’expériences nécessitent qu’on dispose d’un matériel permettant d’abaisser la température dans des proportions plus ou moins importantes selon les cas.

Le matériel de refroidissement le plus couramment employé dans les laboratoires amateurs et scolaires est le réfrigérant en verre. Il en existe de plusieurs sortes. Le réfrigérant dit “droit” est simplement composé d’un tube rectiligne enfermé dans un autre où passe un courant d’eau froide. Le réfrigérant à boules se différencie de celui-là par son tube central qui est constitué de surfaces courbes dont le but est d’augmenter l’échange des calories. La position dans l’espace de ces deux réfrigérants peut varier d’une inclinaison relativement faible à la verticalité complète. Un troisième type de réfrigérant est le réfrigérant à serpentin. Ici, le tube central est remplacé par un tube en forme de ressort. Le but est d’augmenter à la fois la surface et la durée de contact entre l’eau froide et les vapeurs chaudes qui arrivent dans le tube central. Afin de permettre aisément l’écoulement des liquides, les réfrigérants à serpentin doivent toujours être utilisés en position verticale. Enfin, un dernier réfrigérant est dit de Dimroth,

du nom de son inventeur. Dans celui-ci, les choses ont été inversées : l'eau froide passe dans le serpentin central tandis que les vapeurs circulent dans le large tube où est enfermé le serpentin. Certains de ces réfrigérants ont même une circulation d'eau double, deux serpentins étant intimement imbriqués entre eux.

Dérivés de ces réfrigérants classiques, on en rencontre d'autres qui sont un peu à l'image de bouteilles à double paroi (illustration 20). La partie centrale est alors refroidie par une circulation d'eau s'opérant tout autour d'elle.



Illustration 20

Notons que tous ces réfrigérants peuvent être convertis en "réchauffeurs" si, au lieu d'eau froide, on y fait circuler de l'eau chaude.

Beaucoup de ces appareils sont désormais équipés à leurs extrémités de rodages normalisés (l'un “mâle” et l'autre “femelle”) qui permettent toutes sortes de montages par emboîtements successifs entre des allonges et des flacons divers.

Il faut, dans certains cas, refroidir d'une manière plus énergique. On utilise alors des mélanges réfrigérants, c'est-à-dire des substances qui, mélangées entre elles, produisent un froid plus ou moins intense. Toutes sortes de mélanges du genre existent. Les trois plus couramment employés sont le mélange eau-glace qui se stabilise à 0°, le mélange glace pilée + sel de cuisine fin qui permet de descendre à quelques degrés sous zéro, et le mélange glace pilée + $CaCl_2$ qui permet de descendre à une température encore plus basse. Quelques exemples de ces mélanges sont donnés dans l'additif 4 en fin de volume, mais beaucoup d'autres existent. Ces mélanges réfrigérants peuvent être placés dans une enveloppe souple comme un sac en PVC, ou dans de larges récipients (genre bécher) où ils entourent le flacon ou le tube qui doit être refroidi. Ils peuvent également remplir une cuve spéciale permettant le passage, en son centre, d'un tube droit ou serpentiforme. Enfin, il existe toutes sortes de flacons comportant, en leur centre, une cuve où peut être placé le mélange réfrigérant, le liquide ou le gaz à refroidir circulant alors dans une paroi entourant cette cuve. Afin de les rendre plus efficaces encore, ces récipients ou ces cuves peuvent être entourés d'une feuille réfléchissante souple doublée d'un matériau isolant.

2. UN PEU DE PEDAGOGIE...

Bien que captivante, la chimie séduit peu d'élèves dans les lycées. La raison en est simple : tout comme la physique, elle est généralement enseignée d'une manière rébarbative, donnant aux élèves l'impression qu'elle est une science quasi toute théorique un peu comme les mathématiques. Trop peu d'expériences sont montrées et expliquées d'un strict point de vue pratique et trop rares, parmi celles qui sont encore faites, sont vraiment captivantes. Distiller de l'eau dans laquelle on a écrasé des clous de girofle ne peut vraiment pas intéresser des adolescents qui préfèrent de loin se tourner vers YouTube pour y voir (et tenter d'imiter) des choses autrement plus spectaculaires !

Avant de poursuivre plus avant, je voudrais donc donner quelques exemples pour montrer vers quoi un enseignant devrait tenter d'orienter ses méthodes pédagogiques afin de rendre son cours de chimie captivant. Les jeunes aiment les expériences spectaculaires qui sortent de l'ordinaire et leur apprennent des choses qu'ils ignoraient jusque-là et qui les étonnent. Il faut répondre à ces attentes légitimes en choisissant bien les expériences qu'on leur montrera afin qu'au départ de ces dernières on puisse leur enseigner une matière qui, du coup, ne leur paraîtra plus rébarbative mais enrichissante tout en restant proche de leur vie et de leurs préoccupations quotidiennes.

2.1. DIX EXPERIENCES DEMONSTRATIVES

Première expérience :

Il s'agit de faire découvrir aux élèves à la fois le processus de fermentation alcoolique et le processus de la distillation fractionnée qui peut déboucher sur une explication du cracking du pétrole.

La première partie de l'expérience est très simple. Un erlenmeyer de un ou deux litres est rempli d'une solution d'eau fortement sucrée dans laquelle on verse de la levure de bière achetée en grande surface. On obture le flacon par un bouchon laissant passer un entonnoir de sécurité à une ou deux boules. Rien que de très ordinaire jusque-là. Or, dans les minutes qui suivent, les élèves pourront voir que la levure se répand sur le fond de l'appareil et que de petites bulles commencent à se dégager le long des parois du vase. On fera remarquer aux élèves que l'eau de chaux placée dans l'entonnoir de sécurité commence par se troubler pour, ensuite, redevenir complètement limpide, HCO_3 dissolvant le carbonate de calcium. Cette expérience secondaire peut être effectuée, à part, à l'aide d'un montage simple permettant de faire barboter du CO_2 dans de l'eau de chaux. Ce peut être également l'occasion de montrer que la respiration humaine dégage du CO_2 (faire souffler les élèves dans de l'eau de chaux à l'aide d'un simple chalumeau à cocktail).

On aura soin de remplir l'erlenmeyer assez haut car la réaction de fermentation est anaérobie. On laissera cependant un espace suffisant car une couche de mousse se forme généralement en surface.

Après quelques jours, on fera sentir l'odeur du flacon aux élèves. Ils percevront alors nettement

une odeur d'alcool. C'est à ce moment-là qu'on effectuera la distillation du liquide.

Pour ce faire, on pourra utiliser un matériel de distillation très simple. Si on dispose d'une colonne à anneaux ou d'une colonne de Vigreux, il sera aisé de montrer aux élèves que les parties les plus volatiles sont les premières à monter dans la colonne tandis que les autres redescendent. Une bonne idée peut être de colorer le liquide avant sa distillation pour montrer que seules des parties incolores montent en premier. On recueillera plusieurs fractions consécutives du liquide distillé et on fera goûter celles-ci aux élèves en y faisant tremper un doigt ou (pour des questions d'hygiène) des chalumeaux à cocktail. Si on ne dispose que d'un matériel de distillation dépourvu de colonne, on fera goûter aux élèves les gouttes qui tombent du réfrigérant à différents moments de l'opération. Au seul goût, les élèves pourront se rendre compte que l'alcool qui distille est plus fort au début de l'opération.

Cette leçon, qui devra forcément s'étaler dans le temps, pourra également donner lieu à une étude biologique si l'on dispose d'un ou de plusieurs microscopes permettant d'examiner un peu de levure diluée dans de l'eau. Un partenariat entre deux cours ou deux enseignants peut être envisagé.

Deuxième expérience :

Elle consiste à montrer aux élèves que deux substances dangereuses peuvent, en se mélangeant, fournir une nouvelle substance parfaitement inoffensive.

On prend une capsule à fond rond en porcelaine ou en verre borosilicaté (type Pyrex). On y fait couler du HCl concentré puis on y projette d'un seul coup une petite quantité de soude caustique solide (en granulés). Il faut avoir soin de faire en sorte que HCl soit en excès. La réaction est très vive et exothermique (ce qui est facile à constater par les élèves). Un nuage de vapeur s'élève instantanément et la température chasse habituellement le gaz acide. Néanmoins, par précaution, on redilue la masse blanche et humide dans un peu d'eau puis on porte à ébullition pour faire évaporer tout le liquide ou presque et on redilue une seconde fois pour faire goûter cette eau aux élèves. C'est devenu de l'eau salée ordinaire, aisément reconnaissable par tous.

La même expérience peut évidemment être menée avec des solutions de HCl et de NaOH qu'on fait couler lentement l'une sur l'autre dans un flacon où l'on a placé de quoi mesurer ou visualiser le PH. Mais c'est beaucoup moins spectaculaire. Le mieux est sans doute d'exécuter cette dernière expérience après avoir réalisé celle précédemment décrite.

Troisième expérience :

Il s'agit d'une expérience dont le principe est inverse de la précédente : au départ de deux corps absolument sans danger, on va fabriquer un poison extrêmement toxique connu dans les romans policiers sous le nom de "cyanure." En fait, il s'agira de cyanure de potassium ou de sodium.

Pour ce faire, dans un creuset en porcelaine, on mélange intimement du carbonate de potassium ou de sodium et des substances organiques telles que rognures d'ongles, corne ou morceaux de peau animale. On place un couvercle sur le creuset et on chauffe le tout au rouge. On éteint le bec mecker ou le chalumeau lorsque la fumée bleue cesse de se dégager. Après refroidissement, on écrase la substance noire obtenue, on la mélange à de l'eau et on filtre. Grâce à quelques réactions obtenues à l'aide de solutions salines diverses sur une solution de cyanure de potassium ou de sodium du commerce, on montrera que la solution obtenue lors de l'expérience agit de même. La réaction la plus simple à faire consiste à mélanger un peu du liquide obtenu avec une solution faible d'acide picrique et de chauffer celle-ci. A froid, la couleur jaune devient plus foncée et, à chaud, elle se met à tirer sur le rouge.

Si l'expérience est belle dans son principe, il faut néanmoins la réaliser à l'air libre, tant l'odeur de corne brûlée qui se dégage est insoutenable et tenace. Le creuset et en particulier son couvercle sont perdus car complètement noircis.

L'enseignant aura soin de faire remarquer, avec une pointe d'humour, que ce système n'est pas du tout efficace pour empoisonner qui que ce soit. En effet, même après avoir filtré à l'aide d'un filtre ordinaire, le liquide obtenu reste impur, coloré en brun et nauséabond.

Cette expérience peut être l'occasion d'une mise en garde salutaire : à la maison, il ne faut jamais mélanger entre elles des substances chimiques diverses aussi anodines puissent-elles paraître. Car des réactions dangereuses peuvent avoir lieu, donnant des résultats immédiats ou à plus long terme. Une règle de prudence à suivre dans les opérations de nettoyage ou de bricolage est de toujours bien nettoyer ou sécher un objet sur lequel on a fait réagir une première substance avant de l'enduire d'une autre.

Quatrième expérience :

Voici une expérience qui fascinera plus d'un apprenti chimiste et qui est pourtant assez simple à exécuter. On commence par très bien nettoyer, au détergent mêlé d'un peu d'ammoniaque, une grosse éprouvette ou un petit ballon. On rince à l'eau distillée. Le but est d'obtenir une surface de verre aussi nette et peu grasse que possible. On y fait dissoudre ensuite 1 gr de nitrate d'argent dans 40 ml d'eau. Cela fait, on ajoute, goutte à goutte et en agitant régulièrement sur agitateur magnétique, une solution aqueuse d'ammoniaque de faible concentration. Il se forme d'abord un précipité qui colore le liquide en brun sale. L'habileté de l'expérimentateur consiste à cesser d'ajouter la moindre goutte d'ammoniaque dès que ce précipité disparaît complètement et que le liquide redevient limpide. On a ainsi obtenu une solution de nitrate d'argent ammoniacal. A celle-ci, on ajoute alors une ou deux gouttes de formol dilué, on agite et on porte immédiatement le flacon à +/- 35° en le plongeant dans un bain marie préalablement chauffé. Un miroir d'argent se forme "magiquement" sur toute la surface du flacon, miroir dans lequel chacun peut se regarder... Plus lentement se fait la réaction avec le formol et plus beau est le miroir ; raison pour laquelle il ne faut pas utiliser trop de formol. Le nitrate d'argent ammoniacal doit être employé immédiatement après avoir été obtenu car il évolue dans le temps en donnant un composé instable.

Cinquième expérience :

Pour être comprise, cette expérience nécessite déjà certaines connaissances théoriques. On ne la pratiquera donc, au bon moment, que sous la forme d'un jeu : qui comprendra ce qu'il se passe ?
- On jette quelques fragments de marbre dans H_2SO_4 dilué de moitié. Après un bref dégagement de CO_2 la réaction s'arrête car le sulfate de calcium, insoluble, fait barrière. On ajoute alors quelques morceaux de $CaCl_2$ et elle redémarre, bien que lentement, mais cette fois de façon continue.
Explication : $H_2SO_4 + CaCl_2 \rightarrow CaSO_4 + 2HCl$. Ce HCl réagit sur le marbre et donne $CaCl_2 + CO_2 + H_2O$. Dès lors, du $CaCl_2$ se régénère en permanence et tant qu'il y a du H_2SO_4 la réaction peut continuer.

Sixième expérience :

Il s'agit de l'expérience très connue dite de "la bouteille bleue." Sa réalisation est assez simple. On prend un flacon qui peut n'être qu'une bouteille d'un verre incolore qu'on puisse fermer hermétiquement. Ce flacon devra avoir une contenance trois à quatre fois supérieure au volume du liquide qui sera utilisé. Un flacon d'un litre, bien visible grâce à sa taille, fait généralement parfaitement l'affaire. On commence par y verser 250 ml d'eau. On y fait ensuite dissoudre 3 gr de dextrose puis 5 gr de soude ou de potasse caustique. Avant de fermer la bouteille, on laisse encore tomber dans le flacon une petite pointe de poudre de bleu de méthylène. On ferme la bouteille et on agite fortement. Le liquide prend une couleur bleue. Mais celle-ci ne persiste pas. Lentement, la couleur s'estompe jusqu'à ce que le liquide redevienne incolore en passant parfois par une teinte rosée. On secoue alors à nouveau la bouteille et le liquide qu'elle contient redevient bleu... avant de perdre à nouveau cette couleur en redevenant incolore. Une nouvelle agitation fait réapparaître la couleur bleue et ainsi de suite à de nombreuses reprises jusqu'à ce que l'action ne se produise plus. Dans ce cas il suffit d'ouvrir la bouteille, de la ventiler un peu et de la refermer avant de la secouer à nouveau pour voir réapparaître la coloration bleue. Ce qui indique qu'il s'agit là d'une réaction avec l'oxygène de l'air.

Bien entendu, cette réaction n'est pas éternelle. Mais elle peut cependant perdurer de nombreuses heures si la bouteille n'est pas agitée trop souvent.

Septième expérience :

Une autre expérience du même genre, cependant plus difficile à conduire, peut être réalisée. Les anglo-saxons la nomment "chemical traffic light" ce qui pourrait se traduire, en langue française, par "le

feu rouge chimique" (illustration 21). On utilise un flacon quelconque de 500 ml qu'on peut aisément fermer et agiter. On y verse 200 ml d'eau distillée portée à 50° et une petite pointe de couteau de carmin d'indigo de manière à obtenir une liqueur d'un beau bleu foncé. On y verse ensuite une cuillerée de glucose et on agite jusqu'à dissolution. Enfin, on y verse 50 ml d'eau dans laquelle on a mis une pointe de couteau d'hydroxyde de sodium. Alors se produisent des changements de couleur, le liquide passant du bleu au mauve puis au vert, au rouge-orange et finalement au jaune. Après avoir fermé le flacon, on l'agite fortement. Il redevient alors vert, puis vire à nouveau au jaune en passant par l'orange. Cette réaction, qu'on peut répéter, ne fonctionne bien qu'un assez court moment, le colorant s'épuisant assez vite.

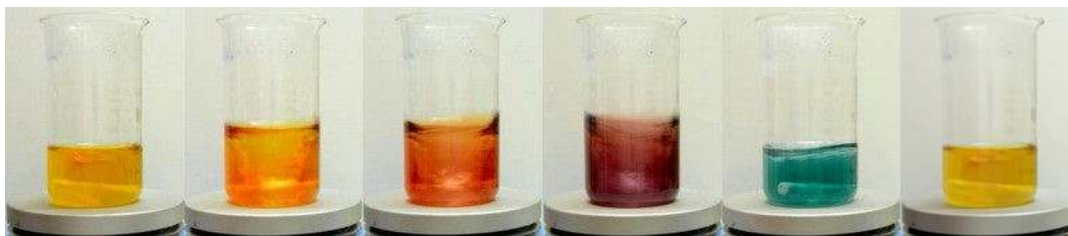


Illustration 21
L'expérience du "feu rouge chimique" réalisée sur agitateur magnétique chauffant.
La différence de niveau dans les béchers s'explique par la vitesse de rotation de l'aimant
qui fait monter le liquide le long des parois. A l'arrêt, le liquide occupe donc un niveau minimum.

L'observation attentive et rapprochée du flacon montre clairement que le changement de coloration du liquide, lors de son agitation, commence par se produire au niveau de sa surface de contact avec l'atmosphère (illustration 22).



Illustration 22

Huitième expérience :

A quinze centimètres de l'entrée d'un long tube en verre type Pyrex fermé par un bouchon en caoutchouc à un trou, on place un tampon de laine de verre imbibé de KBr. Quinze centimètres plus loin, on place un autre tampon de laine de verre, imbibé cette fois de KI. Au-delà, on laisse un vide d'une bonne vingtaine de centimètres et on bouche à l'aide d'un bouchon percé d'un trou. Dans le sens KBr -> KI, on fait passer du chlore par un tube placé dans le trou du premier bouchon tandis qu'on chauffe légèrement le tube au niveau du tampon imbibé de KI. Au-delà du premier tampon, on va voir apparaître la couleur rouge caractéristique du brome et, au-delà du second tampon, on verra une vapeur mauve d'iode qui se déposera en fins cristaux sur le tube s'il est suffisamment long pour la refroidir.

Neuvième expérience :

Il s'agit cette fois de démontrer que les vapeurs chaudes d'acide acétique sont inflammables. Généralement, cette expérience est réalisée à l'aide d'une éprouvette dans laquelle on fait chauffer un peu d'acide. Les vapeurs qui se dégagent sont alors enflammées au moyen d'une allumette. Or, il existe un moyen de rendre cette expérience beaucoup plus démonstrative : il suffit d'utiliser un épiradiateur placé à peu de distance d'une couche de quelques millimètres d'acide acétique contenue dans une capsule en pyrex. Dans ce cas, les vapeurs s'enflamment avec un léger bruit de détonation par la simple chaleur irradiée et sans qu'il soit nécessaire de recourir à une flamme quelconque (voir illustration 23).



Illustration 23
Inflammation des vapeurs d'acide acétique au moyen d'un épiradiateur.
Au centre, le moment précis de l'inflammation.

Dixième expérience :

Elle nécessite deux flacons identiques de type drechsel, chacun d'un volume de +/- 100 ml. Dans le premier on place 3 cm d'ammoniaque concentrée et, dans le second, 3 cm d'acide chlorhydrique concentré. Par des tuyaux souples, on relie les deux sorties de ces flacons à un tube en Y dont la troisième branche est reliée à un tube vertical d'un diamètre de +/- 3 cm étranglé à son sommet de manière à ce que l'ouverture ne soit que de +/- 2 cm. Les deux entrées des drechsel sont quant à elles reliées par des tuyaux souples à un tube en Y dont la troisième branche est reliée elle-même, par un tuyau souple, à une poire en caoutchouc du type de celles utilisées dans les vaporisateurs. C'est donc une poire à air aspiro-soufflante à sens unique. On presse fermement la poire à trois ou quatre reprises, ce qui fait entrer une quantité d'air égale dans les deux drechsel et chasse les deux gaz vers le tube vertical où l'on voit se former un nuage blanc qui, avec un peu d'habileté (il s'agit de contrôler le rythme et les pressions sur la poire) sortira du tube sous forme de ronds de fumée. Compte tenu de l'énorme quantité de fumées toxiques que cette expérience produit, il est impératif de l'effectuer à l'extérieur d'un bâtiment (illustration 24).

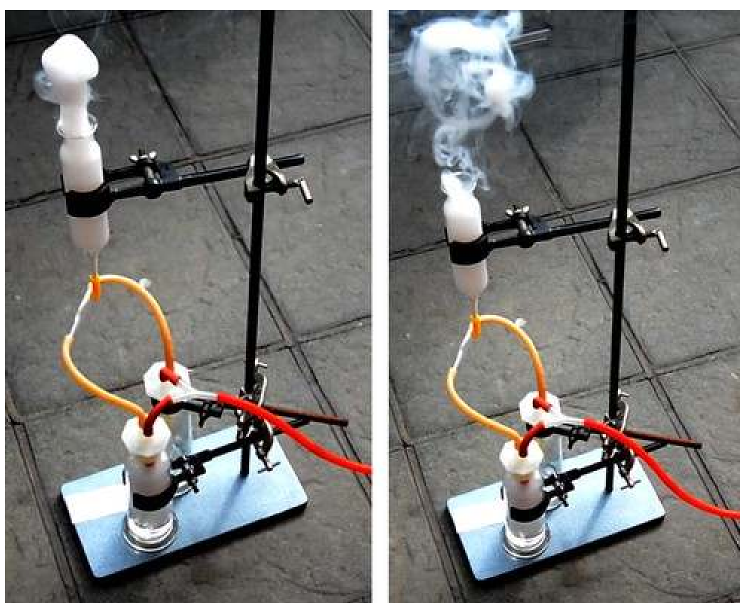


Illustration 24

2.2. PSEUDO-ALCHIMIE

A travers les siècles, l'alchimie et les alchimistes ont su engendrer bien des rêves et des fantasmes. On peut trouver dans ce thème matière à captiver un auditoire tout en saisissant l'occasion pour retracer rapidement l'histoire de la chimie. Contrairement à ce qui est souvent dit, c'est la chimie qui est née en premier, avec une multitudes de découvertes dans le domaine des métaux (outils et armes), des colorants (peintures corporelles, fresques, teinture des tissus) mais aussi dans celui de l'alimentation (la cuisson des aliments fait intervenir beaucoup de processus chimiques). L'alchimie ne vint qu'ensuite, sous la forme d'un rameau imparfait de la chimie, avec un côté à la fois pratique mais un autre, aussi, plus philosophique et mystique. Grâce à leurs expériences, certains alchimistes rendirent de grands services à la chimie. Ils découvrirent en effet plusieurs substances importantes. Malheureusement, leur méthodologie et leurs idées préconçues les condamnèrent à la stagnation dans le domaine théorique. C'est Lavoisier qui, en quelque sorte, porta un coup fatal à l'alchimie.

Voici deux expériences qui peuvent servir à illustrer certains des trucs utilisés jadis par des alchimistes pour tromper leurs auditoires...

- Prendre une pièce de 5 cents en cuivre et la nettoyer à l'acide acétique avant de bien la rincer et de la nettoyer enfin à l'acétone ou à l'éther afin d'éliminer toute trace de graisse. Ne plus la toucher ensuite avec les doigts ! Dans une coupelle, mettre quelques grains de NaOH, un peu de poudre de Zn et

chauffer jusqu'à attaque du Zn. Y glisser la pièce et, après quelques seconde, la retirer et la rincer. Elle est enduite d'une couche de Zn mais ressemble à une pièce en argent. La chauffer ensuite légèrement et pendant un temps court. Elle semble cette fois s'être transformée en or car il s'est formé un alliage de laiton.

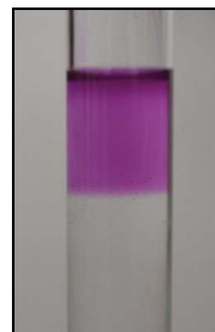
- Une expérience semblable peut être faite comme suit : préparer un précipité de chlorure d'argent en mélangeant une solution de nitrate d'Ag avec une solution de NaCl. Eliminer la partie liquide et dissoudre le précipité dans une solution de thiosulfate de Na. La pièce en cuivre, bien nettoyée et dégraissée, est plongée dans cette solution. Après moins d'une minute, elle est recouverte de vrai argent. La rincer et la sécher.

Inutile de dire que même dans votre entourage, ces pièces en étonneront plus d'un, surtout si vous ne réalisez ces "transmutations" que sur une partie seulement de leur surface.

2.3. QUELQUES OBSERVATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

2.3.1 DIFFUSION ET REACTIONS CYCLIQUES

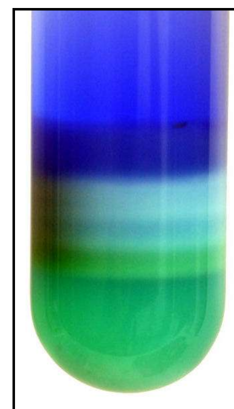
Une belle expérience à réaliser est celle-ci : on remplit aux 3/4 une éprouvette avec une solution assez faible de H_2SO_4 puis on y mélange quelques gouttes de phénolphtaléine dans l'alcool. Le liquide reste transparent. Par-dessus, à l'aide d'une pipette, on verse alors une solution moyenne d'ammoniaque. Cette solution étant nettement moins dense que celle de H_2SO_4, on constate qu'elle se maintient en haut de l'éprouvette où elle forme, par réaction avec la phénolphtaléine, un anneau coloré. On bouche ensuite l'éprouvette et on attend. Peu à peu, l'anneau se décolore parce qu'il y a diffusion de l'ammoniaque dans H_2SO_4 et qu'il se produit alors une neutralisation (voir illustration 25).


Illustration 25

En plaçant quelques gouttes d'un réactifs coloré (voir plus loin) dans une solution aqueuse chaude de gélatine qui sera coulée dans une boîte de pétri et en posant ensuite, sur la gélatine solidifiée, des gouttes d'une substance acide ou basique, on peut voir se former progressivement des cercles colorés ou décolorés s'élargissant de plus en plus à mesure que la substance pénètre la gélatine (voir illustration 26). On a ainsi une idée très claire de la manière dont une substance se diffuse dans une autre. Mais cette expérience peut également être réalisée avec des substances produisant, entre elles, des précipités. En 1885, on découvrit que la diffusion de ces précipités s'effectuait par ondes concentriques et, à partir de 1901, Stephane Leduc montra que les champs de diffusion de ces précipités pouvaient être monopolaires ou bipolaires, ayant toutes les propriétés des champs magnétiques ou électriques, notamment en ce qui concernait l'attraction des pôles contraires. Il constata également qu'à la manière des ondes, ces champs de diffusion pouvaient se réfracter en passant à travers des prismes et même que des orifices étroits pouvaient donner lieu à des sources nouvelles d'ondes de diffusion exactement comme ce qui est observé pour des ondes sonores ou lumineuses (MARY Albert et Alexandre : *Dictionnaire de biologie physiciste*, Paris, Maloine, 1921, articles Diffusion et Périodicité.)


Illustration 26

Une autre manière d'effectuer ces observations est de produire ce que l'on nomme des "anneaux de Liesegang." Une fois encore on choisit deux substances qui réagissent entre elles en formant des précipités colorés. On fait une solution de la première qu'on place dans une éprouvette et on fait chauffer jusqu'à ébullition avec de l'agar agar. Cette dernière substance, qui produira au final une gélification, a l'avantage de ne pas mousser comme le fait la gélatine. Cela fait, on


Illustration 27

laisse reposer une nuit. Le jour suivant, lorsque la gélification est bien nette, on verse la dilution de la seconde substance par-dessus et on ferme l'éprouvette à l'aide d'un bouchon qui assurera une légère pression à la surface solide du gel. Les deux substance vont réagir d'abord en surface puis en profondeur en formant des anneaux périodiques. Ces anneaux indiquent qu'il y a une forme de périodicité ou de rythme dans la réaction. L'exemple de l'illustration 27 a été obtenu par une solution de sulfate de nickel (gélifiée) sur laquelle j'ai versé une solution d'ammoniaque.

Il existe encore une autre manière d'illustrer la périodicité de certains phénomènes physico-chimiques. Voici une expérience simple à réaliser. On prépare un mélange de 9 ml d'alcool éthylique et de 9 ml d'acide sulfurique concentré en versant très progressivement l'acide dans l'alcool tout en agitant bien et en refroidissant énergiquement. On vide ensuite ce mélange dans une coupelle en porcelaine où on a placé 5 gr d'acide benzoïque. On chauffe alors le tout de façon modérée en remuant constamment à l'aide d'un agitateur en verre. Quand la totalité de l'acide benzoïque a disparu et que le liquide est devenu légèrement brun, on cesse de chauffer et on laisse refroidir lentement à l'abri des vibrations et des poussières. Au début, la coupelle dégagera probablement des vapeurs blanches ; mais ces dernières cesseront assez rapidement. Par la suite, lorsque le contenu de la coupelle sera cristallisé, il répandra une fort agréable odeur. En observant de près la coupelle on pourra constater que la cristallisation s'est faite selon des "ondes concentriques" en partant du centre —un peu comme les ronds dans un tronc d'arbre— et que tout au long de ces cercles la matière est également arrangée de manière périodique (voir illustration 28).

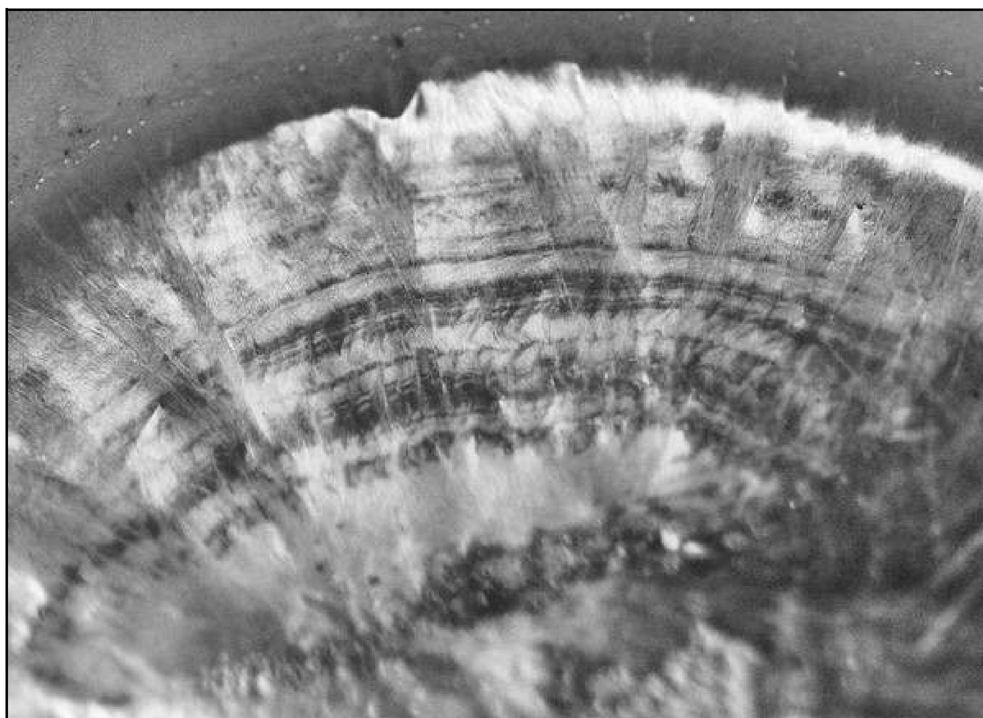


Illustration 28

2.3.2. OSMOSE ET TENSION SUPERFICIELLE

On ne peut parler de la dispersion à travers des membranes semi-perméables sans dire un mot de l'osmose. Il est aisé de montrer ce phénomène à l'aide d'un matériel simple. Il suffit d'acheter, dans un magasin d'alimentation, un paquet de ces petites feuilles transparentes carrées qu'on nomme papier cellophane et qui servent à recouvrir les pots de confiture. On se munira d'un entonnoir cylindrique sur le sommet duquel on apposera le papier cellophane humide et tendu qu'on maintiendra en place à l'aide d'un élastique. La partie cylindrique de l'entonnoir sera remplie d'eau très sucrée jusqu'à l'étranglement. Ensuite, cet entonnoir sera plongé, tête en bas, dans un bécher d'eau. A côté de cela, on fera l'expérience inverse, en remplissant la partie cylindrique d'un entonnoir avec de l'eau et en plongeant ensuite l'entonnoir dans de l'eau sucrée. On constatera aisément l'élévation ou l'abaissement du liquide dans chacun des deux entonnoir, ce qui permettra de visualiser les processus osmotiques dans les plantes.

A ces expériences il faut en ajouter une autre qui concerne les tensions superficielles. On prend une boîte de pétri d'un diamètre de 5 cm à peu près et on y place une goutte de mercure. On recouvre complètement cette dernière d'une couche d'acide nitrique dilué (entre 1/8 et 1/10e). Enfin, on laisse tomber dans le liquide un peu de bichromate de potassium, si possible sous forme d'un gros cristal unique. Il se forme de l'acide chromique qui, en diffusant dans le liquide, créera des modifications de la tension superficielle au contact de la goutte de Hg. On verra alors cette dernière se déformer et lancer des pseudopodes un peu à la manière dont se déplace une amibe. Raison pour laquelle on a appelé jadis cette expérience "l'amibe mercurielle."

2.3.3. LES JARDINS MINERAUX

Ce que l'on a parfois appelé les "jardins minéraux" fut le résultat le plus aisément reproductible d'un ensemble d'expériences popularisées jadis par Stephane Leduc. Contrairement à ce qui a parfois été écrit, ce dernier ne chercha jamais à créer artificiellement la vie, mais bien à comprendre les lois physico-chimiques qui pouvaient régir la naissance et la croissance des être vivants. Au fil d'un grand nombre d'expériences physico-chimiques essentiellement fondées sur les lois de l'osmose, Leduc mit au point toute une série de méthodes qui permettaient d'obtenir des croissances minérales dont les formes extérieures rappelaient toutes sortes de végétaux ou de petits animaux, voire même des phénomènes de mitose.

L'ensemble des procédés auxquels Leduc eut recours est aisé à résumer. Il s'agissait généralement de produire des précipités qui se développaient par bourgeonnements successifs dans un milieu particulier. En faisant varier certains facteurs comme par exemple la densité du milieu, Leduc parvenait à modifier profondément la forme de ces croissances osmotiques.

Voici quelques exemples étonnants aisément réalisables avec peu de moyens...

On utilise au départ une solution de silicate de sodium qu'on dilue à différents degrés et qu'on verse dans des récipients allongés semblables à des éprouvettes assez larges ou des béchers de forme haute. Dans ceux-ci, on laisse tomber d'assez gros cristaux de sels divers comme par exemple du sulfate de cuivre, du ferrocyanure de potassium, du sulfate de nickel, du sulfate de fer II, du chlorure de cobalt, du chlorure de manganèse, du permanganate de potassium ou du chlorure de fer III. Les cristaux doivent être assez gros pour pouvoir tomber aisément au fond du flacon et non rester en surface du liquide. Leduc enrobait parfois ses cristaux légèrement humidifiés de sucre en poudre, afin qu'ils atteignent le fond des vases sans encore avoir eu le temps d'être en contact avec le liquide. Une fois en contact avec le silicate, ces cristaux se couvrent d'une membrane colorée qui n'est autre qu'un précipité. Cette membrane qui a les caractéristiques d'une membrane osmotique, absorbe peu à peu l'eau dans laquelle le cristal se dissout et, de ce fait, elle enfle peu à peu. Un moment donné, cette enflure provoque la déchirure de la membrane et un peu du sel dissout s'en échappe pour former une excroissance qui se retrouve aussitôt enfermée dans une nouvelle membrane osmotique, soudée à la première. Et ainsi de suite. Ainsi donc, d'excroissance en excroissance, le cristal produit une structure qui s'élance vers le haut ou s'étale (en fonction des densités différentes pouvant exister au sein du silicate). Dans la plupart des cas, cela donne des "tiges" irrégulières, mais cela peut également donner des sortes de coquilles planes. Chaque cristal donne un type précis d'excroissances colorées et si l'on a mélangé plusieurs cristaux différents dans le même flacon ont obtient donc des tiges de couleurs différentes, l'ensemble pouvant ressembler à un jardin ou une forêt minérale. Une autre manière de procéder consiste à faire entrer en contact des sels dont un est en quelque sorte protégé par une "coque" sirupeuse. On fait par exemple un sirop de sucre auquel on incorpore un peu de ferrocyanure de potassium et on laisse tomber quelques gouttes de ce sirop dans une solution de sulfate de cuivre.

Pour donner de bons et beaux résultats, les expériences de Leduc demandent un certain doigté et un nombre assez important d'essais divers pour lesquels on fait varier, entre autres choses, le degré de concentration du silicate. Il ne faut donc réaliser ces expériences devant des élèves qu'après en avoir bien maîtrisé les conditions expérimentales.

3. LES INDICATEURS COLORES ET LES REACTIFS

3.1. LES INDICATEURS COLORES

Certaines substances qu'on nomme souvent “réactifs colorés” mais qu'il vaut mieux appeler “indicateurs colorés” changent de couleur en fonction du PH des liquides avec lesquels on les mélange. On dit qu'il y a *virage* de la couleur. Certaines de ces substances sont disponibles depuis très longtemps sous forme de “papiers réactifs” secs, comme la phénolphtaléine ou le tournesol. Cependant, l'industrie chimique a mis au point depuis un bon nombre d'années déjà des tigettes plastifiées comportant plusieurs zones de coloration distinctes (plusieurs substances différentes) qui offrent des mesures beaucoup plus précises que les papiers indicateurs du passé.

Voici quelques exemples d'indicateurs colorés utilisables quant à eux en solution :

Le jus de choux rouge - Beaucoup de professeurs de chimie ou d'amateurs peuvent utiliser, en lieu et place de la teinture ou du papier de tournesol, du jus de choux rouge obtenu en faisant cuire des lamelles de choux dans de l'eau et en filtrant ensuite le liquide mauve obtenu. On peut également obtenir une teinture de choux rouge en écrasant les lamelles de choux dans de l'alcool. Dans les deux cas ce liquide ne peut être conservé longtemps, ce qui en fait un réactif coloré très bon marché mais bien peu pratique en fin de compte sur le long terme. Il est cependant très démonstratif et permet, d'un point de vue pédagogique, de jeter un pont entre la chimie et l'art culinaire (ajout de vinaigre ou de bicarbonate de soude pour modifier la teinte du choux).

Le sirop de violette - Cet indicateur coloré bon marché, agissant un peu comme le tournesol et le choux rouge, n'est plus guère utilisé de nos jours. Ce sirop (donc forcément sucré) qui se conserve très bien, se trouve tout préparé dans le commerce. Il est violet, devient rouge avec les acides et vert avec les alcalis. Il convient de le diluer quelque peu dans de l'eau distillée avant l'emploi.

La phénolphtaléine - La solution alcoolique de phénolphtaleine est un indicateurs colorés fort employé dans les laboratoires. Ce produit étant relativement coûteux à l'achat, je conseille d'en acheter plutôt une solution alcoolique, laquelle, à raison de quelques gouttes de temps à autre, durera très longtemps. Sinon, le mieux est d'en dissoudre 1gr dans 3L d'alcool éthylique dénaturé. Une expérience édifiante et peu connue peut être réalisée avec cet indicateur : on verse de l'acide carbonique (eau pétillante) dans une solution basique teintée de phénolphtaléine. La décoloration se produit alors graduellement.

Le méthylorange ou hélianthine - C'est également un indicateur coloré très répandu. Il a l'avantage, par rapport à la phénolphtaléine, de pouvoir être utilisé en solution aqueuse, laquelle se prépare à raison de 0,3gr de substance par litre d'eau chaude.

Le bleu de bromothymol - Appelé bleu parce qu'il prend cette couleur en milieu basique. Sinon, préparé comme suit, il est rouge : dans 100 ml d'éthanol à 95° on ajoute 0,2 gr de bromothymol, puis 400 ml d'eau

et on chauffe jusqu'à 45-50° avant de mettre en flacon.

Mes lecteurs pourront trouver, sur internet, des fiches montrant les zones de virage de toutes sortes d'indicateurs colorés. Ils pourront donc les imprimer et les afficher dans leur laboratoire ou même les coller sur les étiquette des flacons contenant les indicateurs colorés correspondants.

3.2. LES REACTIFS SPECIFIQUES

D'autres substances, auxquelles on applique plus correctement le terme "réactif" permettent d'identifier une substance ou un de ses composants en fonction de la couleur que peut prendre la solution ou le précipité qu'elles forment avec elle/lui. On peut dire par exemple que le nitrate d'argent est le réactif des chlorures parce qu'au contact d'un chlorure en solution il donne un précipité blanc qui, à la lumière, passe rapidement au bleu puis au mauve et ensuite parfois même au noir, selon le degré de concentration des agents en présence.

Voici une série d'exemples de réactifs spécifiques divers...

REACTIF DE L'AMMONIAQUE ET DES SELS D'AMMONIUM (REACTIF DE NESSLER) - Pour préparer +/- 300 ml de ce réactif inaltérable, il faut procéder comme suit :
1°) Préparer séparément 3,4 gr de $HgCl_2$ et 9 gr de KI
2°) Préparer une centaine de ml d'une solution de NaOH de 1,33 de densité
3°) Dans une éprouvette graduée de 100 ml fermant bien, on place le $HgCl_2$ et le KI et on ajoute progressivement de l'eau jusqu'à atteindre 100 ml. Au début, le liquide se colore en jaune et il se forme un précipité rouge brique qui, peu à peu, se dissout pour ne laisser qu'une liqueur jaune or. On transvase alors dans un flacon en PVC et l'on ajoute encore 150 ml d'eau afin d'obtenir ainsi 250 ml de liquide. Enfin, on ajoute 75 ml de la lessive de soude et on laisse reposer en ne vissant pas complètement le bouchon sur le flacon dans les premiers jours. A la longue, le réactif laisse toujours déposer une couche rougeâtre. Conservé dans un flacon PVC, il ternit ce dernier mais ne présente pas d'autre inconvénient. Ce réactif, très connu, produit un précipité aisément identifiable lorsqu'il est versé dans la solution d'un sel d'ammonium.

REACTIFS DU CHLORE ET DU BROME - Mélanger 1 ml d'aniline + 40 ml d'eau ou bien mélanger 8 gr de phénol + 1 ml d'aniline + 200 ml d'eau à 60-70°.
Ces deux réactifs doivent être conservés dans des flacons bruns, le premier étant mélangé avant l'emploi. Ils réagissent tous deux de la même manière. Avec le brome ils donnent un précipité blanc et avec le chlore un précipité rouge brun.

REACTIF DES SELS FERRIQUES - Le sulfocyanure de Na que l'on trouve dans le commerce est le réactif des sels ferriques
- Dans une sol de chlorure ferrique, qq gouttes de sulfocyanure –> liquide rouge rubis
- Dans ce liquide, on ajoute ammoniaque –> précipité rouge de cyanure de Fe
- Dans le même liquide, on ajoute HNO_3 qu'on chauffe légèrement –> liquide de couleur dorée

REACTIF DES PHOSPHATES - On prépare une solution de molybdate d'ammonium dans du HNO_3 très dilué. Avec une solution d'un phosphate, il se forme un précipité jaune. Très lentement à froid, mais rapidement à chaud. Une autre formule, un peu plus compliquée, existe : 250 ml HNO_3 concentré + 25 ml d'ammoniaque concentrée et 35 gr de molybdate d'ammonium. Je la donne à titre purement indicatif.

REACTIF AMMONIACO-MAGNESIEN DES PHOSPHATES - On mélange 15 gr de chlorure d'ammonium à 13 gr de chlorure de magnésium. On complète par 200 ml d'eau et quelques gouttes d'ammoniaque afin que l'ensemble soit basique. Ajouté à un phosphate, ce réactif donne un précipité blanc.

REACTIF DES CARBONATES - Quelques gouttes de HCl produisent un dégagement important de CO_2, surtout sur les substances solides.

REACTIF DES NITRATES ET DES NITRITES - Dissoudre 3 gr de phénol dans 20 ml de H_2SO_4 concentré.

REACTIF DES PHENOLS - Verser 0,5 ml de formol dans 25 ml de H_2SO_4 concentré. Deux gouttes de ce réactif donnent des traces rouges et blanches dans un phénol.

REACTIF DES ALDEHYDES - Préparer une solution aqueuse neutre de fuschine dont la couleur oscillera entre le rose et le fuschia. La décolorer complètement à l'aide d'acide sulfureux ajouté goutte à goutte. Lorsque la décoloration est complète, un aldéhyde (comme le formol) produira dedans une coloration fuschia à violette. C'est là le réactif ou la réaction dite de Schiff.

REACTIF DU GLUCOSE (LIQUEUR DE FEHLING) - Bien connu des chimistes et des biologistes, ce réactif est en fin de compte assez facile à préparer alors qu'il est vendu à prix élevé dans le commerce spécialisé. Dans un flacon "A" on fait dissoudre 7 gr de sulfate de cuivre dans 100 ml d'eau distillée. Dans un flacon "B", identique au précédant, on fait dissoudre 10 gr de NaOH + 6 gr de tartrate sodico-potassique (sel de Seignette) dans 100 ml d'eau. Les deux solutions doivent être conservées séparément, jusqu'au moment de leur emploi, de préférence dans des flacons en PVC car la solution alcaline attaque, à la longue, le verre. Au moment de l'emploi, il convient de mélanger une même quantité des deux liquides afin d'opérer, à chaud, l'identification du glucose dans une substance par l'apparition d'un précipité rouge.
Certains auteurs on proposé d'autres formules qui ne nécessitent pas de conserver le réactif dans deux flacons différents avant de les mélanger au dernier moment. En voici une : faire dissoudre 50 gr d'acide tartrique et 40 gr de carbonate de sodium dans 300 ml d'eau puis faire bouillir. Ajouter ensuite 50 gr de sulfate de cuivre et 40 gr d'hydroxyde de potassium. Refaire bouillir puis étendre d'eau jusqu'à obtenir 1 litre.

REACTIF DE L'IODE- L'empois d'amidon est le réactif par excellence de l'iode. Pour l'obtenir, on fait chauffer de l'eau distillée dans laquelle on a dilué de l'amidon. Le liquide est ensuite filtré et laissé à refroidir. L'empois d'amidon ne se conserve pas et il vaut donc mieux le préparer 24h à l'avance au maximum.

3.3. REACTIFS POLYVALENTS

D'autres réactifs sont moins spécifiques que les précédents car ils permettent d'identifier plusieurs substances ou composants divers. Cette polyvalence est parfois bien utile. Voici quelques exemples...

HYPOBROMITE DE SODIUM - Dans 50 ml d'une lessive de soude (D = 1,33) + 100 ml d'eau, on ajoute 5 ml de brome. L'ensemble, refroidi, est agité sur agitateur magnétique jusqu'à disparition complète du brome et obtention d'un liquide jaune-or. Il s'agit là d'un réactif sensible à l'urée, l'ammoniaque, l'eau oxygénée et l'aniline.

PAPIER SEC AU CURCUMA - Dans la pratique, on extrait le principe actif du curcuma par l'alcool puis on verse cette solution sur du papier filtre et on laisse sécher car les réactions qui vont être signalées ne se produisent pas avec le curcuma en solution alcoolique.
Le papier sec au curcuma devient brun au contact des solutions alcalines.
Si ce papier est passé au-dessus de NH_4OH, il devient également brun mais redevient jaune à mesure que NH_3 se dissipe. Si, sur le papier encore brun, on verse une goutte de solution NaOH, la tache brune devient bleue. Idem avec une goutte de NH_4OH qu'on laisse sécher/évaporer.
Si on verse quelques gouttes de solution alcoolique d'acide borique sur un papier sec au curcuma et qu'on laisse sécher, on obtient une coloration rouge. Une coloration brun-rouge apparaît dans les mêmes conditions avec le chlorure ferrique.

INFUSION DE BOIS DE CAMPECHE - Ce réactif coloré fournit de précieuses informations sur les constituants métalliques de toute une série de sels. Il s'avère donc très utile bien qu'il soit aujourd'hui ignoré de la plupart des laboratoires amateurs et scolaires. En faisant infuser du bois de campêche dans de l'eau bouillante, on peut obtenir une liqueur colorée en rouge foncé dont le constituant qui nous intéresse est l'hématoxyline. Ce constituant peut être obtenu plus pur en épuisant du bois de campêche par de l'alcool éthylique chaud. On obtient un liquide rouge qui change de couleur, sans former de précipités, avec divers sels métalliques (Toujours préférer une préparation récente d'hématoxyline diluée ou non dans l'eau selon les cas).
Exemples :
Potassium –> lilas
Mercure II –> jaune or
Cobalt –> orange
Nickel –> orange
Cuivre -> noir

Etain –> lilas-rouge
Cadmium –> bleu indigo
Zinc –> orange
D'autres réactions du genre méritent encore d'être signalées avec la solution alcoolique diluée dans l'eau:
Ammoniaque (et non l'ammonium) -> magnifique couleur mauve/rouge
HCl –> coloration rouge
H_2SO_4 étendu –> orange qui devient plus jaune à mesure qu'on ajoute de l'eau
HNO_3 -> la matière colorante est peu à peu décomposée. Cette réaction s'emballe, avec production de NO_2 lorsque l'on a utilisé la solution alcoolique. Dans ce cas, ne jamais utiliser HNO_3 fumant car la réaction serait dangereuse.
Eau de baryte –> précipité qui finit par devenir violet au contact de l'air. Si les solutions sont privées d'air par ébullition préalable, le précipité est blanc et se colore ensuite rapidement en bleu.
Eau de chaux ou toute eau calcaire : coloration mauve.
Acétate de plomb -> précipité bleu (le précipité serait blanc si les solutions étaient privées d'air par ébullition préalable).

Si la solution d'hématoxyline dans l'alcool est diluée dans l'eau et qu'on y ajoute de l'éther, ce dernier, qui reste en couche par-dessus le liquide, se colore peu à peu en jaune.

FERROCYANURE DE POTASSIUM - Une solution aqueuse de ce sel produit des précipités diversement colorés avec des sels métalliques divers. Elle est donc tout aussi intéressante que la teinture de bois de campêche citée ci-dessus. Exemples de précipités :
BLANC : Plomb, Etain, Zinc, Cuivre II, Cadmium, Antimoine
BLANC GELATINEUX : Mercure
BLANC devenant rosé : Manganèse
VERT pomme : Nickel
VERT chlorophylle : Cobalt
VERT grisâtre : Chrome
VERT foncé : Molybdène
BLEU foncé : Fer III
ROUGE brun : Cuivre I

ACIDE (PYRO)GALLIQUE - Cet acide, en solution, donne quelques précipités qui permettent d'identifier aisément quelques sels :
avec sulfate ferreux –> bleu
avec chlorure fer III –> rouge rubis ou rouge brun
avec cyanure de Na -> devient rouge puis s'éclaircit. Agiter : le rouge reparaît

SULFOCARBONATE D'AMMONIUM - Les beaux cristaux jaunes de sulfocarbonate d'ammonium ne se conservent pas à l'air libre et leur solution aqueuse ne se conserve pas davantage. Il faut donc préparer ces cristaux (voir chapitre 4), les conserver dans l'éther, et ne les solubiliser dans l'eau qu'immédiatement avant leur usage. Ils donnent avec les sels métalliques de nombreuses réactions typiques qui varient cependant parfois nettement en fonction des concentrations.
avec les sels d'argent -> précipité jaune devant rapidement brun puis grisâtre
avec les sels de chrome -> néant
avec les sels de cobalt -> précipité rose, rouge ou noir selon augmentation de la concentration
avec les sels de cuivre -> précipité vert caca d'oie à brun
avec les sels de fer II ou III -> précipité fin noir d'encre
avec les sels de magnésium -> néant
avec les sels de manganèse -> coloration jaune à vert
avec les sels de mercure -> précipité blanc cassé grumeleux pouvant tirer sur le jaune
avec les sels de nickel -> précipité vert caca d'oie
avec les sels de plomb -> précipité jaune-brun à rougeâtre
avec les sels de zinc -> précipité blanc très fin

REACTIF AU MERCURISULFOCYANURE D'AMMONIUM - On le prépare en mélangeant 3gr de chlorure mercurique à 3,5 gr de sulfocyanure d'ammonium qu'on fait dissoudre dans 100 ml d'eau.
- Avec un sel de zinc il forme un précipité blanc de mercurisulfocyanure de zinc.
- Avec un sel de cobalt il forme lentement un précipité bleu de mercurisulfocyanure de Co.
- Avec un sel de zinc dans lequel on a mis une trace de cobalt, il se forme un très beau précipité bleu.
- Avec un sel de zinc et une trace de cuivre, on obtient un précipité vert sur lequel surnage du brun.

4. LA PREPARATION ET L'USAGE DES GAZ

4.1. APPAREILS CONTINUS

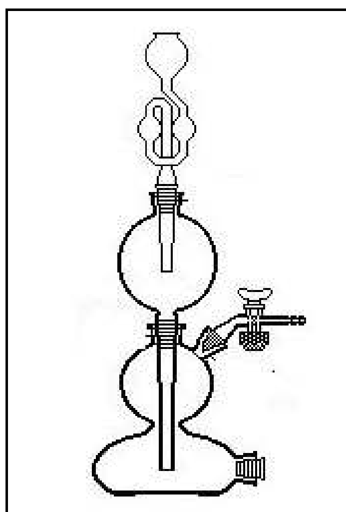


Illustration 29

Un grand nombre d'appareils dits "continus" ont été décrits dans la littérature. Ils servent tous à produire à volonté différents gaz en mettant en contact un liquide avec un solide tout en faisant en sorte que la pression du gaz repousse le liquide loin du solide lorsqu'on ferme le robinet de dégagement. Le plus célèbre de ces appareils est celui qui fut inventé par Kipp et qui porte son nom (voir illustration 29). Dans sa version la plus aboutie, l'invention de l'illustre chimiste se présente sous la forme de trois boules en verre superposées, celle du dessus étant reliée à celle tout en bas par un long tube qui traverse de part en part la boule centrale. C'est dans cette boule centrale que se trouve le solide. Lorsque le robinet de cette boule est ouvert, le gaz qui s'échappe d'elle permet au liquide de monter dans celle-ci et d'entrer en contact avec le solide. Du gaz nouveau est alors produit et son débit peut être réglé en continu par le degré d'ouverture du robinet. Lorsque ce dernier est refermé, la pression créée dans la boule centrale par le gaz qui continue d'y être produit repousse le liquide dans la boule inférieure et, de là, dans la boule tout en haut, ce qui provoque l'arrêt assez rapide de la réaction. L'appareil est généralement surmonté d'un tube de sûreté qui a comme fonction principale d'isoler le liquide de l'air atmosphérique et de permettre de constater s'il y a pression ou dépression dans l'appareil des suites de la production du gaz ou des fluctuations de la température extérieure.

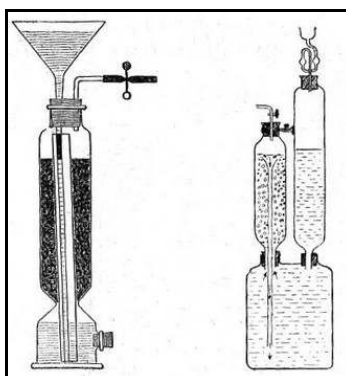
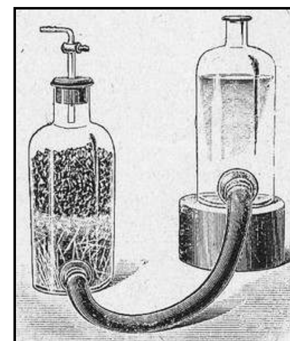


Illustration 30

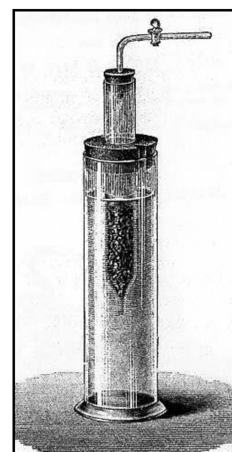
L'imagination des chimistes semble n'avoir pas eu de bornes quand il s'est agi de concevoir des appareils permettant d'obtenir, aisément et immédiatement, des gaz divers, comme le permet le kipp. C'est pourquoi bien d'autres montages furent proposés. Le chimiste Chaplet en a signalé deux (voir illustration 30) qui reposent sur les mêmes principes que l'appareil de Kipp. Celui de gauche a cependant un gros défaut : un tel entonnoir, ouvert à l'air libre, n'est guère indiqué. Et si on le remplaçait par un entonnoir cylindrique fermé par un tube de sûreté, l'appareil qui n'est déjà pas très stable au départ le serait moins encore. L'autre appareil, à droite, monté au départ d'un simple flacon de type woulff, est nettement plus ingénieux et d'une grande stabilité. Néanmoins, il en existe un autre, encore meilleur compte tenu de sa simplicité et qui fut attribué au chimiste Deville. Celui-là est soit constitué de deux flacons de type woulff comportant chacun une tubulure inférieure, soit de deux flacons à décanter comportant, chacun, une simple tétine à leur base. Les deux flacons sont reliés par un tuyau souple et placés de telle sorte que

celui qui contient la matière solide —posée sur une couche de débris de verre ou de tessons de terre cuite— est situé à un niveau légèrement inférieur par rapport à celui qui contient le liquide (voir illustration 31). Le flacon contenant le solide est obturé à sa partie supérieure par un bouchon laissant passer un tube à robinet. Lorsque le robinet de ce premier flacon est ouvert, du liquide du flacon supérieur monte dans le flacon inférieur en vertu du principe des vases communicants et la réaction entre le liquide et le solide se produit. Si on referme ce robinet, la pression du gaz dans le flacon inférieur chasse le liquide qui remonte dans le flacon supérieur. Le principe de fonctionnement est donc très semblable à celui de l'appareil de Kipp, mais en moins coûteux à la fabrication. Faute de flacons semblables à ceux qu'utilisa Deville, mais en se basant sur la même idée, on peut encore réaliser un appareil à gaz continu à l'aide de deux grosses poires à décanter fixées à des niveaux différents sur un statif ou même des crochets muraux.

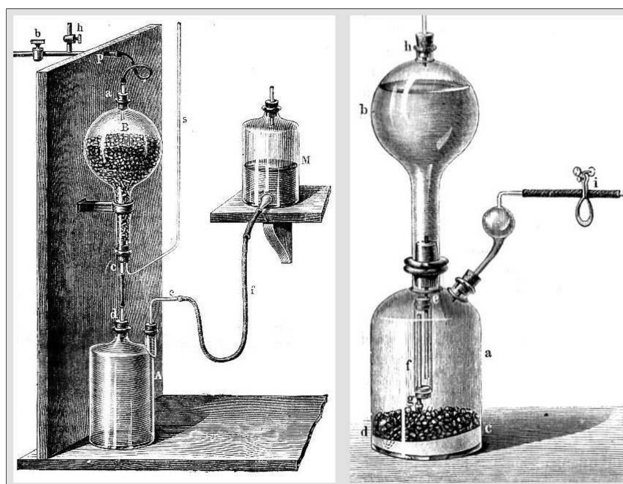

Illustration 31

L'encyclopédie chimique de Fremy et consorts signale que le chimiste Schloesing utilisa jadis un appareil basé sur ce principe pour produire du chlore. Pour ce faire, le flacon réacteur était plongé dans un bassin d'eau très chaude et la matière solide était constituée de boules de peroxyde de manganèse sans doute obtenues par compression.

Une dernière possibilité assez simple existe : dans un flacon haut à col assez large, on fixe une grande éprouvette percée d'un trou à sa base ou tout autre tube du genre (voir illustration 32). Le solide est placé dans ce tube qui est ensuite fermé par un bouchon percé d'un trou central d'où sortira un robinet. Là encore, il suffira d'ouvrir le robinet pour que le liquide contenu dans le vase principal monte dans l'éprouvette/tube et de refermer le même robinet pour l'en chasser. Si la fixation de l'éprouvette/tube est assurées par un bouchon, il faut évidemment prévoir dans ce dernier un trou supplémentaire afin de permettre les échanges atmosphériques avec l'extérieur du fait des changements de pression dans le vase principal.


Illustration 32

Il est étonnant de constater que puisque certains montages simples comme ceux ici décrits fonctionnent parfaitement, d'autres chimistes conçurent pourtant des appareils beaucoup plus compliqués pour remplir le même usage. Tel fut le cas, par exemple, du chimiste Brugnatelli dont l'appareil qui avait enthousiasmé un certain temps le grand chimiste Fresenius (voir illustration 33 à gauche) fut jugé finalement par lui si peu pratique qu'il le modifia notablement (voir illustration 33 à droite). Le seul avantage de ces deux appareils était qu'ils pouvaient être construits au départ d'une verrerie standard se trouvant dans tous les laboratoires.


Illustration 33

Tous ces appareils ne peuvent fonctionner que lorsque le solide qui doit entrer en réaction ne se délite pas en petits morceaux ou en poudre. Dans la pratique courante, seuls quatre gaz peuvent donc être préparés avec ces appareils continus : H_2, H_2S, CO_2 et NO. Encore faut-il que l'appareil à NO soit tout en verre, sans bouchon en caoutchouc au niveau du robinet car HNO_3 et NO attaquent à la longue le caoutchouc et pourraient dès lors provoquer des fuites. On ne peut produire d'acétylène avec un kipp ou d'autres appareils continus pour la simple raison que le carbure de calcium ne se maintiendrait pas dans son état originel dans une atmosphère humide. Du HCl pourrait théoriquement être produit en utilisant de gros morceaux de sel obtenus au départ d'un bloc de sel pour chevaux ; mais la pratique montre (voir plus loin) que la réaction entre l'acide sulfurique concentré et le sel ne dure pas longtemps et n'est vraiment efficace que lorsque le sel baigne déjà légèrement dans une solution de HCl, ce qui ne serait pas réalisable dans un kipp ou

ses semblables. En effet, si l'on voulait préparer un mélange de H_2SO_4 dans lequel on aurait incorporé une certaine quantité de HCl en solution, cette dernière libérerait immédiatement son gaz.

Un dispositif a cependant été proposé jadis pour permettre d'utiliser un kipp lorsque la réaction conduisant à la formation d'un gaz résultait de la rencontre de deux liquides. Il vaut la peine d'être expliqué et critiqué car il présente un intérêt historique à la fois par son originalité et la rareté de sa description dans la littérature.

Le promoteur de cet appareil (voir illustration 34), expliquait qu'on pourrait par exemple produire grâce à lui du HCl gazeux par la réaction HCl + H_2SO_4, tous deux concentrés. Ici, la boule centrale était simplement remplie de pierre ponce, d'anneaux de verre ou de morceaux de porcelaine non réactifs. Les deux autres boules auraient contenu du HCl concentré. Le Kipp était modifié en ce sens qu'il comportait, en plus, un entonnoir à robinet "TE" qui pénètrait assez profondément dans la boule centrale par le bouchon où se fixe habituellement le robinet de dégazage. Quand le robinet h1de l'entonnoir était ouvert, l'acide sulfurique coulait sur la ponce humectée de HCl (ou plus bas) et du gaz HCl s'échappait par le robinet h2 (voir plus loin le mécanisme de cette réaction). Sitôt que le robinet h2 était fermé (de préférence en même temps ou après le robinet h1) le gaz qui s'échappait encore faisait remonter HCl dans la boule sommitale qui ne devait donc pas être trop remplie au départ. Un accessoire supplémentaire avait encore être joint à ce système. Il s'agissait d'une boule "E" fixée à l'entonnoir à robinet telle que décrite sur le second schéma. Elle était remplie de mercure afin que lorsque la pression devenait trop importante dans la boule centrale du kipp par rapport au débit du gaz expulsé, ce mercure remontait dans le tube de l'entonnoir à robinet et jouait en quelque sorte le rôle d'une vanne de sécurité qui se fermerait.

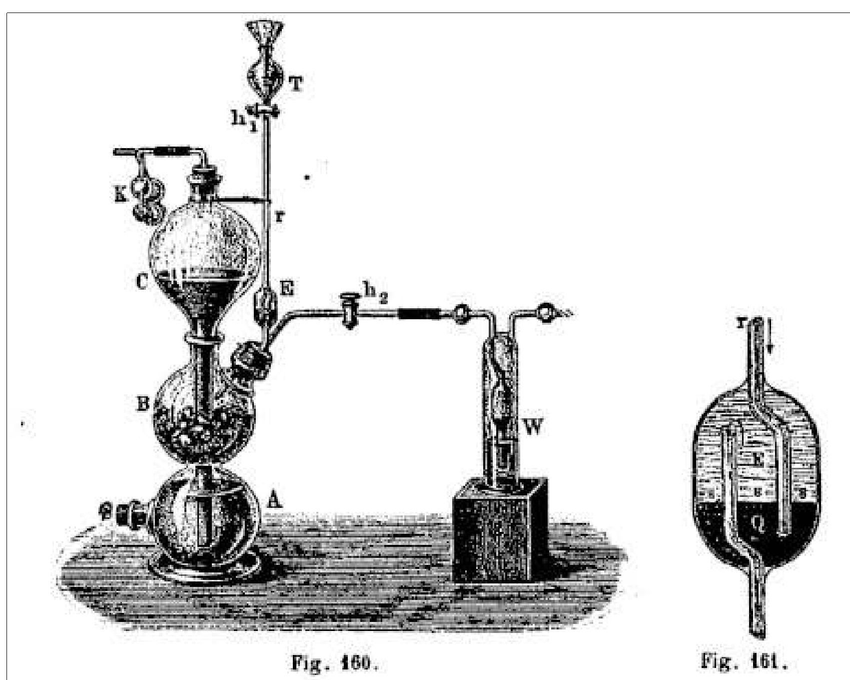


Illustration 34

Outre que chacun pourra s'étonner de la complexité de ce montage par rapport à celui, très simple, qui est habituellement nécessaire pour produire du HCl gazeux (voir paragraphe 4.3) il paraît surtout très théorique puisque son auteur ne semble pas avoir songé qu'il faut impérativement empêcher que les deux acides en question ne puisent être longtemps en contact avec l'air extérieur. En effet, l'acide sulfurique absorberait ainsi l'humidité et HCl perdrait peu à peu son gaz qui irait corroder divers appareils dans le laboratoire. Tout compte fait, donc, cet appareil ressemble donc surtout à une vue de l'esprit d'un chimiste quelque peu rêveur ou... dérangé.

Dois-je ajouter que les laboratoires professionnels n'utilisent plus du tout l'appareil de Kipp mais recourent plutôt à des bouteilles spéciales dans lesquelles les gaz sont comprimés par des usines spécialisées ? Cependant, comme le présent ouvrage s'adresse à des enseignants ou des chimistes amateurs, il fallait évidemment signaler l'appareil de Kipp et de son usage.

Le moment est venu d'indiquer les différentes réactions qui permettent d'obtenir la plupart des gaz couramment utilisés pour des démonstrations chimiques.

Dans leur écrasante majorité, les auteurs décrivent tous plus ou moins les mêmes méthodes de préparation. Pourtant, elles ne sont pas toujours les plus adéquates ni les moins coûteuses. Par exemple, l'oxylithe qui était d'une conservation dangereuse et qui a longtemps servi a préparer l'oxygène, se vend aujourd'hui à prix d'or alors qu'avec un peu d'ingéniosité on peut fabriquer de l'oxygène à l'aide de substances très bon marché. Mais voyons plutôt...

NOTE IMPORTANTE

A présent que l'on entre dans la partie véritablement expérimentale du présent ouvrage, les lecteurs comprendront qu'un langage moins littéraire, davantage adapté aux descriptifs des manipulations chimiques, y soit utilisé.

4.2. LES DIVERS MODES DE PREPARATION DES GAZ

OXYGENE - O_2

1°) Faire couler du $KMnO_4$ en solution acide sur du perborate de Na. C'est, de loin, la solution la moins coûteuse et la plus aisée pour préparer de l'oxygène au laboratoire.
2°) Faire couler une solution chaude de perborate de Na sur $MnO_{2.}$ C'est également une méthode efficace de préparation de l'oxygène.
3°) Faire couler une solution chaude de perborate de sodium dans une solution aqueuse de sulfate ou de chlorure de manganèse (cette solution, coûteuse, est davantage une curiosité de laboratoire).
4°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 dans une solution de $KMnO_4$ acidulée par H_2SO_4
5°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 sur $KMnO_4$ solide (ou mélangé à très peu d'eau) ou sur PbO_2 sous très faible couche d'eau. Chaque goutte déclenchant une sorte de mini explosion, cette méthode est une curiosité de laboratoire ne convenant pas pour obtenir un dégagement régulier.
6°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 acidulée par HCl ou H_2SO_4 sur MnO_2
7°) Faire couler goutte à goutte H_2O_2 dans de l'eau de javel
ATTENTION : les réactions utilisant la décomposition de H_2O_2 peuvent être très violentes. Il faut toujours les réaliser en travaillant lentement, c'est-à-dire goutte à goutte.
8°) Chauffer un mélange de H_2SO_4 (augmenté de la moitié de son volume d'eau) avec MnO_2 en poudre (récupérer le $MnSO_4$)
ATTENTION ! Il est bon de rappeler ici que LE MELANGE EAU-H_2SO_4 se fait toujours en vidant progressivement H_2SO_4 dans l'eau (tout en mélangeant constamment et en contrôlant la température), et non de façon inverse, ce qui pourrait causer des projections d'acide et, en conséquence, de graves brûlures.
9°) Chauffer un mélange intime de chlorate de potassium + MnO_2 préalablement calciné (afin d'éviter un emballement explosif du aux matières organiques qui se trouvent parfois dans MnO_2. Ne pas utiliser un bouchon en liège pour la même raison). Vu le danger inhérent à cette préparation, elle doit rester une curiosité de laboratoire à effectuer avec très peu de substances actives.
10°) Chauffer bichromate de potassium + H_2SO_4 en excès. Le mélange va mousser et se teindre en vert [sulfate de chrome $Cr_2 (SO_4)_3$]. Le gaz qui se dégage est de l'oxygène, mais le rendement est mauvais et le coût excessif, sans compter que le bichromate est cancérigène et doit être manipulé le moins possible en grandes quantités. Ce mode de préparation d'O_2 doit donc rester une curiosité de laboratoire.
11°) On prend une solution aqueuse à 30% de NaOH à laquelle on ajoute quelques gouttes d'une solution concentrée d'un sel de cobalt. On chauffe à 30° et on retire de la source de chaleur. On fait arriver un courant modéré de Cl_2. Le cobalt précipité noircit. Puis survient une effervescence avec augmentation de t° en même temps que de l'oxygène se dégage. Il s'agit là encore plutôt d'une curiosité de laboratoire que d'un mode efficace et sans risque de préparation d'O_2
12°) On fait chauffer de l'eau de javel jusqu'à début d'ébullition. On laisse alors tomber lentement dans le liquide une solution assez concentrée de sulfate de nickel. Un précipité noir se forme tandis que le liquide mousse beaucoup et dégage de l'oxygène. Attention à l'emballement de la réaction. Le dégagement d'oxygène sera faible et peu observable si la solution de sulfate de Ni n'est pas concentrée.
12bis°) On fait chauffer de l'eau de javel dans laquelle on a placé une pointe de couteau de cristaux de

chlorure de cobalt. Le liquide, noir, est chauffé lentement. Il commence ensuite à mousser abondamment et dégage de l'oxygène. Ce procédé, ainsi que le précédent, n'est qu'une curiosité de laboratoire. En effet, bien qu'il soit peu coûteux, il n'est guère pratique puisque beaucoup de vapeur d'eau se dégage rapidement du fait de la température proche ou égale à l'ébullition du liquide.
13°) Dans de l'eau de chlore agitée par un agitateur magnétique, on fait tomber goutte à goutte H_2O_2. L'oxygène se dégage et le Ph indique qu'il se forme de l'acide (HCl). Il s'agit là encore d'une simple curiosité de laboratoire qui ne peut en aucun cas être utilisée pour produire efficacement de l'oxygène.

REMARQUE IMPORTANTE : On dessèche toujours O_2 avec H_2SO_4, ou $CaCl_2$ et on le lave avec NaOH.

HYDROGENE - H_2

1°) Faire réagir HCl dilué sur Zn ou Fe. De loin la méthode la plus pratique et la moins coûteuse.
2°) Faire réagir H_2SO_4 dilué sur Zn ou Fe.
Si Zn est trop pur, la réaction ne marche pas. Il suffit alors de toucher le zinc avec un fil de platine ou de cuivre ou d'ajouter qq gouttes de $CuSO_4$ pour créer un couple voltaïque, le Cu se précipitant à la surface du zinc. Dans la pratique, cette méthode est déconseillée pour la production en continu d'importantes quantités de H_2. En effet, le sulfate de zinc est bien moins soluble que le chlorure de zinc et il a donc tendance à se déposer sur la surface du métal, faisant ainsi barrière à l'action de l'acide.
3°) Faire réagir HCl moyennement dilué sur Al. Attention : la réaction a tendance à s'emballer et ne convient donc pas pour obtenir un dégagement régulier. Cela doit donc rester une curiosité de laboratoire.
4°) Faire réagir une solution concentrée de NaOH sur Al. Cette réaction produit un fort échauffement et a également une tendance à l'emballement. Elle n'est donc pas à conseiller car fort irrégulière.
5°) Faire réagir 20 gr de limaille de Zn additionnés de qq gr de fer sur une solution à 10% de NaOH qu'on fait chauffer jusqu'à douce ébullition. Le dégagement d'hydrogène est plus pur que par les méthodes préalables, mais le gaz est saturé de vapeur d'eau qu'il faudra éliminer par un "piège" à refroidissement. Par certains côté, au niveau amateur ou scolaire, cela reste donc également une curiosité de laboratoire.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher l'hydrogène avec H_2SO_4, $CaCl_2$ ou CaO et le laver à l'eau. L'hydrogène fabriqué au départ du zinc contient souvent des composés arséniés, sulfurés et phosphorés. Dumas le purifiait en le faisant passer successivement dans des solutions de sels de plomb, mercure et argent puis dans de l'acide sulfurique concentré qui retenait la vapeur d'eau et les carbures d'hydrogène. Dans une école et chez l'amateur, ces précautions ne sont guère nécessaires. Mais si l'on veut néanmoins disposer d'un hydrogène assez pur, il suffit de le faire passer dans deux solutions de $KMnO_4$, l'une acide et l'autre basique.

CHLORURE D'HYDROGENE OU ACIDE CHLORHYDRIQUE - HCl

3°) Faire tomber H_2SO_4 sur du sel de cuisine (NaCl). Afin d'éviter qu'il se forme une croûte compacte que l'acide n'attaquera plus, il vaut mieux utiliser du gros sel plutôt que du sel fin et humecter celui-ci avec du HCl, voire de l'eau. C'est, de loin, la meilleure méthode. Dans les laboratoires, la réaction se fait habituellement à froid ; mais dans l'industrie, on obtient de meilleurs rendement à chaud au-delà de 100°.
2°) Faire tomber H_2SO_4 dans HCl concentré. Comme H_2SO_4 ne dissout pas HCl, ce dernier se dégage.
3°) Faire tomber H_2SO_4 sur du NaCl noyé de HCl concentré. Il s'agit là d'une combinaison des deux méthodes précédentes.
4°) On signale parfois qu'un mode simple de préparation de HCl consiste à faire chauffer une solution aqueuse concentrée de cet acide. Mais on obtient vite un gaz saturé de vapeur d'eau que seul un montage complexe comportant entre autres choses un piège à froid peut alors dessécher. Ce procédé n'est donc pas à conseiller.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec H_2SO_4 et ne jamais tenter de laver.

CHLORE - Cl_2

1°) Faire couler HCl sur $KMnO_4$ solide. C'est, de loin, le moyen le plus simple pour obtenir un chlore pur à peu de frais.
2°) Faire chauffer un mélange de HCl + MnO_2. La réaction démarre à froid, mais il est nécessaire de chauffer pour qu'elle se poursuive et donne une bonne rentabilité.

D'autres auteurs conseillent de faire tomber un mélange de H_2SO_4 + HCl sur MnO_2. Il n'y a guère d'avantage par rapport à la méthodes ci-dessus.
Certains auteurs préconisent la préparation du chlore par le MnO_2 en précisant qu'on peut récupérer aisément l'intéressant chlorure de manganèse ainsi formé. Mais ce n'est que de la belle théorie car, dans la pratique, l'oxyde de manganèse est si rarement pur qu'il se forme donc toujours d'autres sels. Il faudrait donc, en pratique, commencer par neutraliser un éventuel surplus d'acide par de la craie qui précipiterait également l'oxyde ferrique. Ensuite décanter puis verser, goutte à goutte, du sulfure d'ammonium jusqu'à ce que le précipité, au lieu d'être noir, devienne rose, ce qui garantirait qu'il n'y a plus, dans le liquide restant et à filtrer, que le chlorure de manganèse recherché. Chacun peut comprendre que toutes ces opérations ne peuvent être envisagées que pour récupérer, éventuellement, une grosse quantité de chlorure de manganèse... ce qui sera rarement le cas.
3°) Faire couler goutte à goutte HCl dans de l'eau de javel en agitant magnétiquement pour favoriser le dégagement régulier. Ce processus, largement utilisé, a l'inconvénient de pouvoir engendrer des dérivés oxygénés du chlore.
4°) Faire un mélange de bichromate de potassium solide avec HCl et chauffer modérément. La réaction est vive et mousse beaucoup. Il faut donc prendre un flacon de grande taille de type ballon pour éviter le débordement. Il s'agit là, cependant, d'un procédé assez coûteux et très polluant (sels de chromes).
5°) Faire couler goutte à goutte HCl sur du chlorure de chaux (poudre blanche peu utilisée désormais). Ce système, très largement utilisé jadis, présente de sérieux désavantages. D'une part, le chlorure de chaux qu'on nomme désormais abusivement dans le commerce hypochlorite de calcium, est en réalité un mélange d'hydroxyde, d'hypochlorite et de chlorure de calcium peu stable dans le temps. Peu à peu, ce mélange perd son chlore et en produit donc de moins en moins. D'autre part, le chlore ainsi dégagé peut être mêlé de CO_2 car la chaux utilisée pour fabriquer ce mélange est souvent souillée de carbonate de calcium.
6°) Certains auteurs (peu nombreux) préconisent de faire tomber H_2SO_4 concentré sur un mélange de NaCl + MnO_2. La réaction est censée produire du HCl qui réagirait aussitôt sur MnO_2 pour produire le chlore. Dans la pratique, les choses ne se passent pas ainsi ! En effet, soit HCl gazeux se dégage avant même d'attaquer MnO_2 ou souille le Cl_2 qui se dégage. Cela doit donc rester une simple curiosité de laboratoire.
7°) On fait tomber HCl concentré sur du chlorate de potassium. La réaction est assez vive et difficile, par conséquent, à contrôler. Elle reste donc elle aussi une curiosité de laboratoire. Certains auteurs précisent qu'il faut chauffer, mais ce n'est pas du tout nécessaire avec de l'acide concentré.
8°) Dans la première préparation signalée ci-dessus (HCl + $KMnO_4$) on peut remplacer le permanganate par d'autres substances comme PbO_2, Pb_3O_4 ou même l'anhydride chromique CrO_3. Mais ce sont là des modes de préparation beaucoup plus coûteux qui ne sont en conséquence pratiquement jamais cités et qui doivent rester des curiosités de laboratoire.

REMARQUES IMPORTANTES : Toujours dessécher Cl_2 avec H_2SO_4 ou $CaCl_2$ et le laver avec un peu d'eau. Le chlore attaque le caoutchouc et le silicone, raison pour laquelle, dans des expériences où il est fait usage d'importantes quantités de chlore, il est vivement recommandé de n'utiliser que de la verrerie rodée.

BROME - Br_2

REMARQUE PREALABLE : Le brome est, le plus souvent, utilisé sous sa forme liquide. Néanmoins, compte tenu de certaines de ses propriétés, il n'est pas faux de le considérer également parfois comme un gaz et de vouloir le préparer et l'utiliser comme tel. D'autre part, compte tenu de la dangerosité du brome liquide, certains laboratoires préfèrent d'ailleurs ne pas le conserver et le préparent *in situ* en fonction des besoins et selon les procédés décrits ci-dessous.

1°) Préparer un mélange à poids égaux de MnO_2 + KBr. On fait s'écouler progressivement sur celui-ci H_2SO_4 (pur ou légèrement étendu) tout en chauffant légèrement, du moins au début. La réaction doit se faire dans un appareil entièrement en verre. Le flacon récepteur sera constitué d'une ampoule à robinet (ce dernier fermé) contenant un peu d'eau sous laquelle Br_2 sera amené par un long tube. Ce montage évitera de perdre beaucoup de brome sous forme de vapeurs. Pour éviter la surpression dans l'ampoule, cette dernière sera pourvue, à son sommet, d'une tubulure latérale permettant la mise en contact avec l'extérieur. Le brome sera ensuite récupéré en grande partie par décantation, le surplus étant conservé, sous forme d'eau de brome, dans un autre flacon. Du brome se dégage également si on remplace H_2SO_4 par des acides faibles, mais la réaction est beaucoup moins efficace.

IODURE D'HYDROGENE OU ACIDE IODHYDRIQUE - HI

1°) Dans une solution de KI, placer un peu de P rouge et chauffer légèrement
2°) Dans un ballon, placer un peu de P rouge, d'eau et d'iode puis chauffer légèrement. Veiller à ce que I_2 soit fortement en excès pour éviter la formation d'iodure de phosphonium instable. Le chimiste Personne qui suggéra cette méthode préconisait 15 parts d'eau, 20 d'iode et 1 seulement de phosphore. Le chimiste Sainte-Claire Deville suggéra d'utiliser une solution de KI en lieu et place d'eau afin d'augmenter la régularité de la réaction. Les vapeurs d'iode entraînées sont absorbées par de petits morceaux de phosphore humectés d'eau contenus dans un tube en U.
3°) Un autre moyen consiste à chauffer, dans un petit ballon, un mélange à parts égales de I_2 et d'acide phosphorique concentré. D'abord il se dégage des vapeurs d'iode puis des vapeurs blanches de HI. C'est cependant moins pratique que les deux solutions précédentes.

ATTENTION : Plutôt que de travailler avec HI gazeux, il vaut habituellement mieux préparer une solution aqueuse de HI en recevant le gaz dans l'eau au moyen d'un tube muni d'une boule de sûreté dont la pointe seule plonge dans l'eau. Refroidir l'eau et l'agiter par agitateur magnétique augmente la solubilité.

4°) Une manière simple de préparer directement une solution aqueuse de HI est de faire passer H_2S dans de l'eau contenant de l'iodure de Pb fraîchement préparé. Il se forme du sulfure de Pb noir qui remplace le produit jaune du départ. La réaction est aisée à observer et à arrêter au moment voulu (lorsque la substance jaune a complètement disparu). Il suffit ensuite de filtrer et faire bouillir brièvement pour chasser H_2S.
5°) Faire barboter H_2S (qu'on fait passer préalablement dans un peu d'eau pour le débarrasser de son HCl) dans un tube en U où l'on a placé de l'eau et de l'iode. Le liquide devient laiteux et peu à peu la couleur de l'iode disparaît. On laisse reposer puis on filtre et on fait brièvement bouillir afin de chasser H_2S dissout dans l'eau. Le tube en U peut ensuite être nettoyé au sulfure d'ammonium qui pourra dissoudre le soufre attaché aux parois (voir en fin d'ouvrage). Si, au lieu de placer l'iode tel quel dans l'eau, on verse dans cette dernière une solution d'iode dans le chloroforme, la réaction s'en trouve facilitée. Dans ce cas, on décante avant de filtrer afin de séparer les deux liquides. C'est le moyen le plus simple de préparer une solution de HI.

REMARQUE : HI est un gaz très dense qu'on recueille par déplacement, comme le chlore. On ne peut le recueillir sur le mercure et il se dissout aisément dans l'eau. Sa solution ne se conserve pas de longues semaines, même dans un flacon brun bien bouché. Il y a donc toujours avantage à l'utiliser aussi récemment préparée que possible.

BROMURE D'HYDROGENE OU ACIDE BROMHYDRIQUE - HBr

1°) Faire tomber Br_2 additionné d'un peu de CS_2 sur de la naphtaline. Chauffer légèrement si nécessaire. Si on agite ce qu'il reste avec NaOH et qu'on distille, on obtient du bromure de naphtyle incolore.
On peut aussi faire tomber Br_2 sur de la naphtaline mélangée de limaille de fer, l'ensemble étant dans un bain marie à 40°.
Enfin, on peu faire tomber peu à peu Br_2 sur de la naphtaline diluée dans du xylène et additionnée d'un peu de poudre de fer.
2°) Dans un ballon, placer un mélange de 1 part de P rouge + 4 parts de sable. Humecter d'un peu d'eau légèrement chaude. Ensuite, laisser tomber très lentement (goutte par goutte et en surveillant en continu) du Br_2. A chaque goutte se produit une petite explosion. Le gaz est recueilli après passage sur P rouge humide mélangé à du sable ou de la ponce. Le sable pourra être jeté ensuite dans un peu d'eau et le liquide qui surnagera pourra être recueilli (HBr en solution). Le brome peut être avantageusement remplacé par de l'eau de brome tombant directement sur le P rouge.
3°) Faire passer Cl_2 dans Br_2 puis chauffer le liquide jaune obtenu (chlorure de brome). HCl s'en dégagera et il restera HBr (le chlorure de Brome est soluble dans l'eau et l'éther l'en enlève. Avec H_2O_2 il donne de l'oxygène).
4°) Placer dans un ballon un mélange de benzène et poudre de fer. Par un entonnoir à robinet, faire couler du brome. Prévoir une sortie courte qui rejoint de suite un tube en U dans lequel on a placé de l'eau. HBr se dégage et se dissout dans l'eau du tube en U. La réaction ne s'amorce pas nécessairement immédiatement, mais dès qu'elle l'est il faut avoir soin de refroidir énergiquement afin que le benzène ne distille pas. Ensuite, la réaction devient paisible et il faut parfois même chauffer au bain marie. Il s'agit là d'une réaction difficile et à mauvais rendement qui doit donc rester une curiosité de laboratoire.
5°) Faire chauffer KBr solide dans de l'acide phosphorique concentré. La réaction est paisible à feu doux,

mais d’un mauvais rendement.
6°) Faire chauffer de la paraffine solide à 180°, soit bien en-dessous de son point d’ébullition et y laisser tomber du brome. La réaction est vive et difficilement contrôlable. Ce n’est donc qu’une curiosité de laboratoire, d’autant plus que le vase d’expérience (de préférence une simple éprouvette) est ensuite quasi impossible à nettoyer.

REMARQUES : a) On peut obtenir une solution de HBr en dissolvant directement le gaz dans l’eau. Le plus simple est d’utiliser un tube en U rempli partiellement d’eau et plongé dans un mélange eau-glace. Sinon, il faut employer un tube arrivant juste au-dessus de la surface du liquide contenu dans un vase quelconque bien refroidi et dont le contenu sera agité magnétiquement. Une méthode toute différente est également expliquée au chapitre 4.
b) HBr étant plus lourd que l’air on en remplit facilement un récipient en l’y laissant “couler”

AMMONIAC - NH_3

1°) Faire chauffer de l’ammoniaque dans laquelle on a mis quelques morceaux de charbon de bois et quelques gouttes de NaOH.
2°) chauffer un mélange intime de chaux vive et de chlorure d’ammonium ou une bouillie épaisse de chaux éteinte et de chlorure d’ammonium.

REMARQUE IMPORTANTE : dessécher uniquement avec CaO ou NaOH solide, jamais par $CaCl_2$ qui absorbe NH_3. Certains auteurs conseillent de faire passer le gaz dans une solution de potasse caustique concentrée qui est censée dissoudre peu NH_3 mais retenir en partie l’eau. Ce système me semble cependant peu pratique.

SULFURE D’HYDROGENE OU ACIDE SULFHYDRIQUE - H_2S

1°) Faire réagir FeS sur HCl (1 vol de HCl pour 1 vol H_2O minimum). Si on opère dans un kipp, il faut utiliser un acide bien dilué pour éviter qu’en se dégazant progressivement HCl réagisse en continu sur FeS et fasse déborder le kipp au fil des semaines. Rien à craindre cependant si l’on utilise régulièrement cet appareil. Le gaz produit dans cette réaction contient généralement un peu d’hydrogène car le sulfure de fer contient encore souvent un peu de fer. L’hydrogène qui se dégage en même temps que le H_2S n’est cependant pas gênant dans la plupart des cas.
2°) Faire réagir sulfure d'antimoine noir pulvérisé sur HCl. La réaction commence à froid puis il faut chauffer.
3°) Certains auteurs recommandent de faire réagir FeS sur H_2SO_4 très dilué (1 vol H_2SO_4 pour 15 d'eau); mais cette réaction n’est pas à conseiller car elle provoque l’apparition de composés qui la ralentissent assez rapidement.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec $CaCl_2$ et ne laver que dans peu d’eau, H_2S y étant soluble.

MONOXYDE DE CARBONE - CO

1°) Un moyen simple et économique (mais rarement cité) est le suivant : faire un mélange de 1 part d’acide citrique bien sec et 4 parts d’acide sulfurique concentré. Chauffer lentement et par intermittence pour ne jamais dépasser 40° car au-delà il se formerait d’autres produits (CO_2 et acétone). On obtient ainsi un dégagement considérable de CO tandis que le liquide prend une belle couleur jaune. Quand cette couleur commence à virer au brun, il faut cesser l’expérience car il se dégagerait alors du SO_2 et d’autres substances. On constate, à l’odeur, qu’il s’est formé de l’acide acétique. Prendre de toute manière la précaution de laver systématiquement le gaz dans l’eau de chaux pour prévenir le mélange CO/CO_2
2°) Mettre du formiate de sodium ou de potassium dans un ballon et y faire arriver, progressivement, H_2SO_4 concentré. La réaction commence à froid, mais il vaut mieux chauffer un peu pour qu’elle devienne importante. Attention aux risques d’emballement.
3°) Faire arriver petit à petit de l'acide formique dans H_2SO_4 légèrement chauffé sans dépasser 1/5 du volume de départ de H_2SO_4. On peut également faire un mélange des deux acides à froid et chauffer progressivement à feu doux.
4°) Faire chauffer un mélange de 1 part de ferrocyanure de K + 3 parts H_2SO_4 concentré. Ce dernier

moyen de préparation n'est pas recommandé car une réaction très semblable donne de l'acide cyanhydrique qui est un poison extrêmement violent.

REMARQUE IMPORTANTE : Dessécher sur NaOH en grains et laver dans l'eau puis dans une solution de NaOH afin de retenir d'abord l'acétone puis le CO_2 (voire même dans les deux cas l'acide qui aurait pu s'échapper).

DIOXYDE DE CARBONE OU GAZ CARBONIQUE - CO_2

1°) Faire réagir HCl dilué sur du marbre blanc.
On recommande habituellement d'utiliser du marbre bien blanc, non veiné, afin d'éliminer diverses impuretés gazeuses résultant de la réaction de l'acide sur certains constituants métalliques contenus dans le marbre. Dans la pratique, il n'est pas toujours aisé de se procurer du marbre bien blanc. Il peut cependant aisément être remplacé par les galets blancs fréquemment utilisés en décoration et qu'on trouve désormais dans beaucoup de magasins de bricolage. Ils sont même souvent d'une qualité supérieure en carbonate de calcium que le marbre.
2°) Faire réagir divers acides sur du bicarbonate de Na.
3°) Faire un mélange d'acide oxalique (ou d'un oxalate alcalin) avec MnO_2 en poudre, ajouter très peu d'eau et laisser tomber par-dessus H_2SO_4. Il s'agit là d'une pure curiosité de laboratoire car le processus est nettement plus coûteux que les précédents.
3°) Faire un mélange d'acide oxalique solide avec H_2O_2 et chauffer progressivement jusqu'à ce que la réaction soit régulière. Il s'agit, là encore, d'une simple curiosité de laboratoire car le gaz est alors mêlé de beaucoup de vapeur d'eau et il est peu commode de le sécher.

REMARQUE IMPORTANTE : dessécher sur $CaCl_2$ ou CaO après avoir lavé à l'eau ou dans une solution de bicarbonate de Na.

DIOXYDE DE SOUFRE OU GAZ SULFUREUX - SO_2

1°) Dans un ballon, faire chauffer du cuivre ou du mercure avec H_2SO_4 concentré. L'attaque de ces métaux n'est pas régulière au début et peut engendrer, alors, pas mal de mousse. Il est donc prudent d'utiliser des flacons d'un volume nettement supérieur au volume des substances qui y sont placées.
NB : Comme on utilise souvent de la tournure de cuivre et que celle-ci peut-être contaminée par l'huile des machines qui réagirait avec l'acide sulfurique en produisant du gaz carbonique et des dérivés organiques, il est prudent de laver le gaz à l'eau de chaux puis dans un solvant organique adéquat. On peut récupérer le sulfate de cuivre engendré en le précipitant de sa solution par l'alcool puis en laissant ce dernier s'évaporer.
2°) Une méthode permettant un dégagement plus régulier de gaz bien pur consiste à chauffer du soufre dans de l'acide sulfurique concentré sans jamais atteindre le point d'ébullition.
3°) A froid, il suffit de faire tomber H_2SO_4 sur du sulfite de sodium baignant dans un peu d'eau. Ce dernier détail est absolument primordial bien qu'il ne soit jamais signalé dans les ouvrages de chimie. En effet, si on fait couler l'acide sur le sulfite sec, il se forme assez rapidement une croûte en surface qui s'oppose alors fortement à la réaction. Grâce à l'eau, le dégagement est bien régulier et dure beaucoup plus longtemps. Il faut cependant éviter de mettre trop d'eau car, alors, le gaz se dissout dans celle-ci et le dégagement devient problématique.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher avec $CaCl_2$ et ne pas laver.

AZOTE - N_2 (Ou “nitrogène” comme on dit erronément dans les traductions de films anglo-saxons !)

Jadis, les chimistes préparaient de l'azote relativement pur en plaçant un animal sous une grande cloche jusqu'à ce qu'il succombe par manque d'oxygène. Grâce à un lait de chaux, ils retiraient ensuite le gaz carbonique qui s'était formé. La partie gazeuse restant dans la cloche était alors constituée d'azote presque pur (car mélangé à des gaz rares). Cette méthode était aussi atroce que celle qui consistait à obtenir de l'acide formique en distillant des fourmis. Inutile donc de préciser que de telles méthodes sont désormais proscrites.
L'azote est sans doute le gaz le moins réactif de tous ceux qu'on utilise habituellement au laboratoire. En préparer n'est donc, généralement, qu'une simple démonstration à titre de curiosité.

1°) On prépare deux solutions concentrées, l'une de chlorure d'ammonium et l'autre de nitrite de sodium (ou de potassium) auquel on a ajouté un peu d'ammoniaque. Juste au moment de faire l'expérience, on mélange les deux solutions et on chauffe lentement. Quand le dégagement de gaz devient abondant, on diminue le chauffage ou même on l'arrête. Le dégagement se poursuivra néanmoins encore longtemps. Cette expérience revient en fait à faire chauffer une solution concentrée de nitrite d'ammonium, un sel difficile à préparer et à conserver à l'état solide.
2°) Voici un autre moyen de préparer de l'azote qui repose cette fois sur des réactions de chimie organique. On utilise pour cela de l'hypobromite de sodium fraîchement préparée selon le principe indiqué au chapitre 4. On la fait couler dans une solution faible d'urée. Le dégagement de N_2 est immédiat mais il est également accompagné de CO_2 qu'il faudra éliminer.
3°) Une variante de la méthode précédente consiste à faire réagir l'hypobromite de sodium sur une solution d'ammoniaque ou même sur une solution de chlorure d'ammonium en présence de NaOH.
4°) Dans une solution d'urée assez concentrée placée sur agitateur magnétique, on verse de l'hypochlorite de soude. Il se dégage de l'azote malheureusement mélangé de CO_2. Mais le CO_2 peut être aisément piégé par des réactions auxquelles N_2 n'est pas sensible. Ce peut être d'ailleurs une bonne méthode pour illustrer la séparation de deux gaz. On peut par exemple piéger le CO_2 par de l'eau de chaux puis l'en dégager à nouveau par HCl.
5°) Verser une solution d'ammoniaque très diluée dans de l'eau de brome permet également d'obtenir un dégagement d'azote ; mais c'est d'un rendement très faible.
6°) Un moyen peu commode consiste à plonger une lame de zinc dans du nitrate d'ammonium maintenu en fusion.

REMARQUE IMPORTANTE : Toujours dessécher au $CaCl_2$ et laver dans H_2SO_4 dilué auquel on a mélangé du dichromate de K.

MONOXYDE D'AZOTE ou OXYDE D'AZOTE, VOIRE OXYDE NITRIQUE - NO

1°) Faire réagir sur du cuivre HNO_3 qui aura été étendu de manière à atteindre une densité de 1,2. Cette concentration, ainsi que le maintien de l'appareil dans un bain d'eau+glace, sont impératifs si on veut éviter la formation et le dégagement d'autres oxydes de l'azote. Il n'est pas commode d'essayer de récupérer ensuite le nitrate de cuivre qui est un sel déliquescent. Si néanmoins on veut essayer de le faire, il faudra faire chauffer la solution jusqu'à la concentrer au maximum, puis filtrer et placer dans un dessicateur.
2°) Dissoudre 130 gr de nitrite de K dans 500 ml H_2O que l'on met dans un ballon maintenu à 45°. Y faire couler une solution concentrée de sulfate ferreux additionnée de 10% de H_2SO_4 concentré. L'acide sulfurique peut également être remplacé par de l'acide chlorhydrique.
3°) Faire couler goutte à goutte HNO_3 concentré dans une solution bouillante de sulfate ferreux additionnée de H_2SO_4. Les bonnes proportions sont 50 gr sulfate de fer + 50 ml d'eau et 25 ml HNO_3 concentré pour un ballon de 1/2 L.
4°) faire tomber H_2SO_4 concentré sur du nitrite de sodium solide.
5°) Faire couler H_2SO_4 dans une solution concentrée de nitrate de potassium où l'on a mis des rognures de cuivre.
6°) Porter à ébullition un mélange d'eau, de nitrate de potassium et d'acide sulfurique et y faire couler du sulfate ferreux. Le sulfate ferreux peut être remplacé par du chlorure ferreux si on remplace également H_2SO_4 par HCl.

REMARQUES IMPORTANTES : a) Certains des moyens signalés ci-dessus (comme par exemple les deux derniers) sont de pures curiosités de laboratoire qui ne conviennent absolument pas dans la pratique. D'autres moyens, encore plus "exotiques" ou même extravagants existent comme par exemple la réaction de H_2SO_4 à 50% sur un mélange dilué d'iodure et de nitrite de potassium où il y a également libération d'iode.
b) Dans tous les cas, prévoir nécessairement un flacon laveur à l'eau ou, mieux, à NaOH dilué pour éliminer le NO_2 qui se forme immédiatement au contact de l'air. On sèche successivement dans H_2SO_4 pur et on recueille sur eau salée.
c) NO peut être accumulé dans une solution assez concentrée de sulfate ferreux avec laquelle il forme un complexe brun. Il suffit de chauffer cette solution pour en dissocier à nouveau les composants..
d) Mieux vaut de pas utiliser un kipp entièrement en verre pour produire une importante quantité de ce gaz. Dans un tel cas, on utilisera plutôt un montage simple dans lequel le flacon principal sera maintenu dans une cuve d'eau glacée et on favorisera le dégagement de NO en ajoutant à l'acide quelques gouttes d'une solution concentrée de nitrite de sodium.

DIOXYDE D'AZOTE - NO_2 ET PEROXYDE D'AZOTE - N_2O_4

Ces deux gaz très toxiques qui attaquent sévèrement les poumons, correspondent à un dimère et sont donc toujours plus ou moins présents ensemble, à volumes divers (selon la température). Ce sont eux qui constituent généralement ce que l'on appelle les "vapeurs nitreuses" rougeâtres qui se dégagent dans un grand nombre de réactions où intervient l'acide nitrique ou des nitrates.

- Chauffer du nitrate de plomb dans un creuset pour le dessécher. Le placer ensuite dans un tube en verre peu fusible après l'avoir mélangé de sable bien sec (afin que l'oxyde de plomb qui se formera puisse s'unir à la silice du sable plutôt qu'à celle du verre qui risquerait de se percer). Chauffer. Les vapeurs rouges sont recueillies dans un petit ballon à 2 tubulures énergiquement refroidi et se liquéfient en un liquide rouge ou se cristallisent (attention au bouchage du tube amenant le gaz dans le ballon) tandis que l'oxygène se dégage par la seconde tubulure. Si on ajoute de l'eau, on a une formation de NO_2 + HNO_3

PROTOXYDE D'AZOTE OU OXYDE NITREUX OU GAZ HILARANT - N_2O

1°) Chauffer prudemment et de manière uniforme du nitrate d'ammonium jusqu'à fusion sans jamais dépasser 250° car à partir de 290° il y a risque d'explosion. Toujours travailler avec de faibles quantités (+/- 30 gr).
Pelouze a suggéré une variante moins dangereuse (pas de risque d'explosion) mais qui donne un gaz moins pur : on chauffe le nitrate d'ammonium mélangé d'un excès d'acide sulfurique concentré.
2°) Faire un mélange intime de chlorure d'ammonium et de nitrite de sodium qu'on porte ensuite à 180°. Il se forme du N_2O, de l'eau et du NaCl. C'est une méthode moins connue et moins dangereuse que la première.
3°) Faire réagir HNO_3 dilué sur du zinc (mais le gaz obtenu est impur).

REMARQUE IMPORTANTE : Laver dans deux flacons distincts avec une solution de Fe_2SO_4 puis une solution de KOH.

TRIOXYDE D'AZOTE OU TRIOXYDE DE DIAZOTE OU ANHYDRIDE AZOTEUX - N_2O_3

1°) Dans une solution aqueuse de nitrite de Na à 20%, faire couler peu à peu H_2S0_4 concentré. NO et NO_2 se dégagent et se combinent en N_2O_3 dans un récipient maintenu à -20°.
2°) Faire couler 8 parts de HNO_3 de densité 1,35 sur 1 part d'amidon. Le produit obtenu est instable et souvent mélangé car la température exerce sur lui diverses transformations. Il convient donc de le recueillir vers -2° où il se présente alors sous la forme d'un liquide indigo. Ce n'est donc pas véritablement un gaz au sens habituel que l'on donne à ce vocable. Si on le recueille dans de l'eau à presque 0°, il donne un liquide bleu instable lui aussi constitué principalement d'acide nitreux.
Compte tenu de l'instabilité des produits obtenus, du danger d'explosion (voir ci-dessous) et de l'inutilité pratique du N_2O_3, il vaut mieux s'abstenir ou travailler, par simple curiosité scientifique, sur de faibles quantités à l'abri d'un paravent en plexiglas.

ATTENTION : la réaction de l'acide nitrique concentré sur l'amidon (ou le sucre qui peut lui être substitué) donne naissance, dans certaines conditions, à une substance explosive. Remarque : si HNO_3 est étendu de 7 à 8x son volume d'eau, son action prolongée sur l'amidon, à chaud, donne de l'acide oxalique.

METHANE - CH_4

Il n'est guère utile de préparer du méthane au laboratoire car ce gaz est le composant principal du gaz naturel qui sert à alimenter les bec bunsen. Cela reste donc une curiosité de laboratoire peu rentable.
1°) On écrase dans un mortier 1 part de chaux vive, une part d'acétate de Na et une part de KOH. On mélange bien le tout et on en remplit au 8/10 une éprouvette qu'on place en position horizontale. On chauffe en commençant par la partie située le plus près de l'ouverture et en s'en éloignant. Le gaz peut être enflammé au sortir d'un tube effilé. L'éprouvette sera souvent perdue car une partie du mélange fond et attaque le verre.
2°) Une autre méthode consiste, disent certains auteurs, à plonger des morceaux de carbure d'aluminium dans de l'eau tiède. Le problème est qu'il est très difficile de se procurer du carbure d'aluminium. Je n'ai

pu expérimenter cette méthode et ne peux donc fournir aucun commentaire utile à son sujet.

ACETYLENE - C_2H_2

- On fait couler de l'eau sur des morceaux de carbure de calcium, substance qu'il est aisé de se procurer mais qu'on doit conserver bien au sec.

REMARQUE IMPORTANTE : Le carbure de calcium commercial contient tant d'impuretés diverses que l'acétylène produit grâce à lui est généralement contaminé par d'autres gaz comme le sulfure d'hydrogène, la phosphine ou même l'arséniure d'hydrogène (arsine), lesquels lui donnent une odeur particulière à la fois d'ail et d'oeuf pourri. La phosphine et l'arsine étant toxiques, il vaut mieux éviter de respirer l'acétylène produit dans les laboratoires par ce moyen traditionnel. Dans la plupart des cas, il n'est pas vraiment nécessaire de chasser ces impuretés ; mais si cela s'avère nécessaire, on peut laver le gaz dans une solution de $CuSO_4$ qui retiendra à la fois le sulfure d'hydrogène et l'arséniure d'hydrogène.

ETHYLENE - C_2H_4

- En refroidissant et en agitant sans arrêt, verser lentement 1 part d'éthanol absolu dans 4 à 5 parts de H_2SO_4. Faire ensuite chauffer avec des fragments de pierre ponce afin de mieux répartir la chaleur. ATTENTION : La température devra nécessairement être maintenue entre 160 et 180° car à 140° c'est de l'éther qui s'échappe et au-delà de 180 c'est un mélange de CO_2 et de SO_2.

REMARQUE IMPORTANTE : les vapeurs acides seront captées dans un flacon laveur contenant une solution de NaOH. Quant à l'éther, il sera capté dans un flacon laveur de H_2SO_4 concentré et froid.

CHLORURE D'ETHYLE OU CHLOROETHANE - C_2H_5Cl

- On prépare d'abord un mélange d'une part d'alcool éthylique avec une part d'acide sulfurique en versant l'acide dans l'alcool (et non l'inverse) en agitant sans arrêt et en refroidissant énergiquement. Puis on verse ce mélange dans un flacon contenant 2 parts de NaCl et on chauffe lentement.

REMARQUE IMPORTANTE : En même temps se forme du HCl qu'il faut capter/laver en faisant passer le gaz dans un drechsel contenant très peu d'eau.

PHOSPHURE D'HYDROGENE (PHOSPHINE OU PHOSPHANE) - PH_3

Il existe deux composés hydrogénés du phosphore qui sont généralement associés : le PH_3 gazeux et le P_2H_4 liquide (diphosphine ou diphosphane). Dans les laboratoire amateurs ou scolaires, la préparation du gaz PH_3 relève généralement de la simple curiosité amusante bien qu'elle soit dangereuse. Voici comment procéder...
On place de petits morceaux de phosphore jaune dans une lessive de soude caustique qui occupe la plus grande partie du volume d'un ballon (ou d'un erlenmeyer) fermé par un bouchon à deux trous. D'un côté ce vase est connecté par un tube à une cuve à eau et, de l'autre, à un appareil producteur de CO_2. On commence par faire passer lentement du CO_2 au-dessus de la lessive de soude caustique (et non dans celle-ci) de manière à chasser tout l'air contenu à la fois dans le vase et le tube se rendant sur la cuve à eau. On chauffe alors le ballon. Peu à peu, de petites bulles se dégagent. On cesse alors de faire passer le CO_2. Enfin, quand une première grosse bulle sort du tube placé dans la cuve à eau et qu'elle entre au contact de l'air, elle s'enflamme et il se forme un nuage blanc. Si l'ouverture du tube est particulièrement bien adaptée et maintenue verticale, le nuage peut prendre l'aspect d'un rond de fumée. En même temps que le nuage se forme, une odeur d'ail devient perceptible. Il est bon d'insister fortement sur le fait qu'il est dangereux de respirer ce gaz ainsi que les substances générées lors de sa combustion. L'odeur d'ail constitue donc une véritable alerte qu'il faut se garder de négliger car il n'y a pas d'antidote à ce poison. Voilà pourquoi, déjà, cette expérience ne doit se réaliser qu'à l'extérieur, l'expérimentateur étant placé de telle manière qu'il soit dans un courant d'air écartant loin devant lui les productions chimiques de son expérience.
Ainsi préparé, le PH_3 n'est jamais pur. Il est en effet toujours souillé d'hydrogène ainsi que du P_2H_4 qui le rend spontanément inflammable à l'air libre. Pour obtenir PH_3 non spontanément inflammable, on doit

piéger P_2H_4 par une réfrigération sévère ou partir de phosphure de calcium qu'on décompose par HCl. Mais cette expérience ne présente aucun intérêt dans un laboratoire amateur ou scolaire.
Chacun aura compris la nécessité de purger l'appareil préalablement au dégagement du gaz : c'est tout simplement pour empêcher une éventuelle explosion au sein même de l'appareil si le gaz produit venait à rencontrer une poche d'air. De même, lorsque l'expérience est achevée et que tout dégagement a cessé, il faut à nouveau purger avec du CO_2 afin d'éviter une éventuelle explosion au moment où le flacon principal sera ouvert.

FLUORURE DE BORE :

Le fluorure de bore est un gaz très avide d'eau mais qui n'a pratiquement aucune utilité au laboratoire. Pour le préparer, on fait chauffer lentement 1 part de fluorure de calcium avec une part d'acide borique et 12 parts d'acide sulfurique. Quand on voit des bulles commencer à se dégager, on recueille par déplacement dans une bouteille bien sèche. Si ensuite on incline celle-ci, des fumées blanches abondantes s'en échappent du fait du contact avec l'air humide. Des substances comme par exemple certains papiers s'enflammeraient dans ce gaz qui a la propriété de leur extraire leur eau. J'avoue ne pas avoir obtenu des résultats vraiment concluants.

4.3. LE MATERIEL A UTILISER

Classiquement, les ouvrages de chimie indiquent que pour produire un gaz il suffit d'un vase quelconque muni d'un bouchon à deux trous dont l'un d'eux laisse passer un entonnoir à robinet tandis qu'un simple tube à dégagement sort du second trou et conduit éventuellement à un flacon laveur ou à une colonne à dessécher.

Dans la pratique, ce montage ne convient pas souvent. Non seulement le caoutchouc des bouchons est attaqué sévèrement par Cl_2 ou $HNO_3/NO/NO_2$ et devient dur et cassant ; mais le bouchage n'est pas toujours parfait et de légères fuites peuvent être constatées rien qu'à l'odeur. Il y a encore d'autres inconvénients pratiques. Ainsi, lorsque le gaz produit doit réagir avec d'importantes masses de liquides, une surpression peut se produire dans le flacon où le gaz est généré. Selon les cas, celle-ci peut s'opposer à l'écoulement du liquide hors de l'entonnoir à robinet ou, pire, forcer le dégagement du gaz à travers cet entonnoir en provoquant du même coup de dangereuses projections. Pour ces raisons, je propose un montage plus sécuritaire...

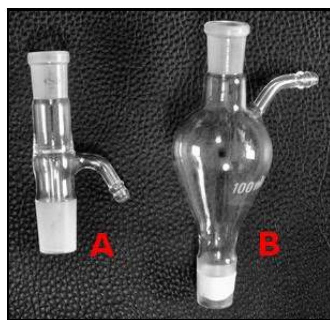


Illustration 35

On utilisera un erlenmeyer de 250 à 500 ml, voire 1L en fonction de la quantité de gaz à produire. Le col de cet erlenmeyer sera muni d'un rodage normalisé dans lequel sera placée une allonge classique semblable à celle désignée sous “A” dans l'illustration 35 ou, mieux, une allonge fabriquée spécialement par un souffleur du type de celle désignée sous B dans la même illustration. Un entonnoir à robinet d'un volume de 100 à 250 ml muni d'un rodage inférieur sera placé dans le col supérieur de cette allonge. Dans le col de l'entonnoir sera insérée une petite allonge reliée à une poire soufflante, laquelle permettra, si nécessaire, d'assurer périodiquement dans l'entonnoir une surpression suffisante pour en expulser à coup sûr le liquide dès que le robinet sera ouvert. Les joints, en téflon sanitaire, assureront un bouchage parfait.

Dans de nombreux cas, le gaz est envoyé dans un liquide pour y barboter. Cela se fait habituellement dans un drechsel, mais un tube en U convient également parfaitement. Dans d'autres cas, le gaz est simplement envoyé dans un tube, genre tube à boule. Mais, dans certains cas, il est nécessaire de disposer d'un certain volume de gaz enfermé dans un flacon, à savoir une grande éprouvette (dite éprouvette à gaz) ou même une bouteille, un ballon ou un erlenmeyer de volume assez important. Dans ces cas-là, on remplit ces flacons de deux manière différente : soit par déplacement gazeux, soit par déplacement sur cuve à liquide...

4.3.1. RECUEILLIR UN GAZ PAR DEPLACEMENT D'AIR :

Lorsque le gaz est aisément soluble ou peut réagir avec certains liquides et qu'il est nettement plus lourd

que l'air (ex : Cl_2, CO_2, HI ou HBr) on peut aisément le recueillir par déplacement d'air en le faisant "tomber" dans un flacon tenu verticalement, ouverture vers le haut. Un simple verre de montre, posé sur le goulot du flacon, suffit alors à le boucher. A l'inverse, avec des gaz plus légers que l'air (ex : ammoniac), on peut les faire "monter" dans un flacon tenu verticalement, l'ouverture étant tournée vers le bas. On doit ensuite boucher le flacon à l'aide d'un bouchon adéquat jusqu'au moment de l'usage.

Il est bien évident que cette méthode n'est pas parfaite puisqu'elle n'assure pas un remplissage certain du flacon ; néanmoins, dans la pratique d'un laboratoire scolaire, elle convient assez souvent.

4.3.2. RECUEILLIR UN GAZ PAR DEPLACEMENT D'UN LIQUIDE :

On peut aisément recueillir un gaz par déplacement liquide lorsqu'on est certain qu'il ne réagira pas avec ce liquide ou qu'il ne s'y dissoudra pas. La technique consiste à faire arriver le gaz, par le bas, dans un flacon récepteur rempli de liquide et placé ouverture vers le bas dans une cuve elle-même partiellement remplie de liquide. Ainsi, le gaz chasse peu à peu le liquide du flacon récepteur en prenant sa place. C'est lorsque le flacon ne contient plus du tout de liquide qu'on peut alors le boucher à l'aide d'un bouchon adéquat en étant certain, dès lors, de disposer d'un flacon bien rempli du gaz a étudier. Dans la pratique et pour de nombreux gaz, on utilise habituellement une cuve (qui peut être un simple grand plat ou même un aquarium de taille moyenne) qu'on remplit d'eau et dans laquelle on retourne une ou plusieurs éprouvettes à gaz ou de plus grands flacons eux aussi remplis d'eau. Pour le chlore, on utilise de l'eau fortement salée dans laquelle il ne peut se dissoudre. Le véritable problème consiste souvent à maintenir ces flacons pendant leur remplissage de telle sorte qu'ils ne glissent pas et ne se brisent pas. Souvent, on les tient manuellement, mais on perd ainsi l'usage d'une main et cela peut s'avérer, parfois, bien ennuyeux. Les anciens chimistes avaient quant à eux inventé deux accessoires astucieux qui ne se trouvent malheureusement plus dans les catalogues modernes de matériel de chimie. Le premier était une cuve en porcelaine ressemblant un peu à un sabot et conçue en son intérieur de telle sorte qu'on pouvait y poser en équilibre le flacon destiné à recevoir le gaz. Un bec verseur assurait l'écoulement du trop-plein de liquide qui pouvait être ensuite récupéré dans un plat dans lequel cette cuve était placée. Cette cuve était surtout précieuse lorsque le liquide choisi pour recueillir le gaz ne pouvant être de l'eau devait être remplacé par du mercure. Sa forme interne permettait en effet d'économiser en volume pas mal de ce métal précieux. L'autre accessoire, beaucoup moins lourd et encombrant, était le têt à gaz, à savoir une sorte de petite coupole creuse en terre cuite munie d'une fente et d'un trou pour permettre le passage du tube en verre par lequel arrivait le gaz. Cette coupole était simplement placée sur le fond de la cuve et on pouvait y déposer en équilibre stable les flacons destinés à recevoir le gaz. L'illustration 36 montre, à gauche, une cuve en porcelaine utilisée jadis, et à sa droite, un têt à gaz. La cuve, ici de taille moyenne, mesure déjà 33 centimètres de long. On réalise aisément l'avantage qu'offrait dans bien des circonstance le têt qui, lui, ne mesurait que 8 cm de diamètres et était très léger. Un bon bricoleur peut, de nos jours, fabriquer aisément un tel têt à l'aide d'un matériau plus dense que l'eau.



Illustration 36

5. PREPARATIONS UTILES DIVERSES

Il arrive souvent qu'un chimiste amateur ou un enseignant se trouve dans la nécessité de réaliser des solutions minérales ainsi que certains réactifs ou mélanges que les firmes spécialisées ne fabriquent que sur demande ou qu'elles ne proposent qu'à prix très élevé et/ou dans des conditionnements inadaptés aux petits laboratoires. Cela nécessite de connaître certains "trucs" pratiques que les manuels ne mentionnent pas toujours. Voici donc quelques informations utiles...

SOLUTIONS MINERALES AQUEUSES :

On pourrait croire qu'il suffit de mélanger un sel dans de l'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse de ce sel. Or, c'est un peu plus compliqué...
Dans le commerce non spécialisé on trouve facilement des bidons d'eau prétendument distillée destinée principalement au repassage. Or, il ne s'agit jamais d'eau véritablement distillée, mais bien d'eau déminéralisée ou faiblement minéralisée dont le principal avantage est qu'elle ne cause pas de gros dépôts calcaires ou ferreux dans les fers à repasser. De telles eaux, parfois acides ou alcalines, ne conviennent absolument pas pour l'usage en laboratoire. L'eau réellement distillée est désormais très coûteuse mais cependant parfaitement inutile dans des laboratoires scolaires ou amateurs. On lui préférera généralement l'eau déminéralisée neutre utilisée par les pharmaciens et dont le prix reste raisonnable.
Cependant, il faut être conscient que cette eau absorbe peu à peu l'oxygène et surtout le gaz carbonique de l'air. Non seulement elle s'acidifie ainsi au fil du temps, mais elle finit par réagir avec certains sels. C'est particulièrement évident, par exemple, quand on prépare une solution d'un sel de cuivre, de plomb ou de manganèse ainsi qu'un sel ferreux. En effet, à mesure qu'on procède à la dissolution du sel, on voit apparaître un "louche" ou même un précipité qui s'intensifie de plus en plus jusqu'à opacifier le liquide en lui donnant une couleur blanchâtre (sels de cuivre ou de plomb) brunâtre (sels de manganèse) ou jaunâtre (sels ferreux). Il se forme en effet un précipité de carbonate de cuivre, de plomb ou de manganèse dans les premiers cas et des sels ferriques dans le dernier. Le mieux, pour éviter ces inconvénients, est de faire bouillir l'eau au préalable, d'y verser le sel tant que l'eau est encore chaude et boucher immédiatement le flacon en ne le rouvrant, très brièvement pour y rétablir une pression normale, que lorsqu'il est parfaitement froid.
L'occasion est belle, ici, de rappeler qu'il est important d'utiliser de bons flacons fermant hermétiquement. En effet, certains sels solides ou certains liquides réagissent avec le gaz carbonique ou l'oxygène contenus dans l'air ainsi qu'avec l'humidité.
Il faut également tenir compte que certaines solutions aqueuses ne peuvent être conservées longtemps et doivent donc toujours être utilisées fraîches. On peut citer comme exemple l'acide tartrique (sur lequel se forment rapidement des moisissures), le permanganate de potassium ou l'acétate de plomb.
Enfin, certains sels ne supportent pas d'être mélangés à l'eau. Ils s'y transforment aussitôt et donnent alors parfois des précipités.

HNO_3 NITREUX OU FUMANT :

L'acide nitrique fumant est dangereux à conserver et peu utilisé. En conséquence, il vaut toujours mieux en préparer de petites quantités lorsqu'on prévoit d'en avoir besoin dans un délai rapproché.

Prendre un certain poids de nitrate de potassium. Ajouter 3 gr d'amidon par 100 gr de nitrate. Placer le tout dans un appareil à distiller entièrement en verre. Y faire couler rapidement H_2SO_4 dans la même proportion que le nitrate multipliée par 1,5 ou 2. La réaction est immédiate, mais il faut ensuite monter rapidement la température pour distiller sans dépasser 125°.

On peut également utiliser $NaNO_3$, mais alors les proportions sont plutôt 25 gr $NaNO_3$ + 30 gr H_2SO_4.

Grâce à l'addition d'amidon, l'acide qui distille est fortement enrichi en NO_2. Ce que l'on obtient là est donc en fait un acide nitrique nitreux tout aussi efficace ou même plus efficace, bien souvent, que l'acide nitrique fumant que peut fournir l'industrie. Si l'on veut un acide de composition idéale, il faut arrêter de recueillir le distillat bien avant que la réaction s'arrête.

Pour préparer l'acide fumant pur, on peut distiller HNO_3 ordinaire avec 3x son volume de H_2SO_4 concentré. On ne recueille que la moitié du HNO_3 de départ. Ce volume est ensuite mélangé à 1x son volume de H_2SO_4 concentré et distillé à nouveau. On ne recueille qu'un peu moins du volume de HNO_3 de départ. Le procédé est non seulement fastidieux mais coûteux, étant donné les quantités de produits à utiliser. Il ne doit donc servir que lorsqu'on peut se contenter d'une petite quantité d'acide.

Un autre mode de préparation, plus rentable mais plus complexe, est de distiller HNO_3 mélangé à du nitrate de potassium bien sec. Il faut, dans ce cas, nécessairement travailler à pression et à température aussi basses que possible, ce qui nécessite un matériel adéquat adapté au vide. En outre, il peut se produire de forts soubresauts dans l'appareil, d'où la nécessité d'employer un flacon réacteur ample et solide.

EAU REGALE :

On appelle “eau régale” un mélange HCl+HNO_3. Ce nom remonte à l'époque des alchimistes et même plus loin encore. C'est un des rares composés chimiques qui puisse “dissoudre” l'or. Pour le préparer, on mélange simplement 2 ou 3 volumes de HCl pour 1 volume de HNO_3. Le liquide jaunit puis rougit, tout en dégageant du chlore. Lorsqu'on y plonge de l'or, il se forme un mélange instable et variable de sels d'or. Certains auteurs définissent celui-ci comme une solution d'acide chloroaurique.

La composition et la fabrication de l'eau régale varie d'un auteur à l'autre ; mais cela n'a pas lieu de retenir davantage notre attention ici. Ce qu'il faut retenir en effet, c'est qu'il s'agit d'un mélange instable qui ne se conserve pas et qui doit être utilisé le plus rapidement possible. Il ne faut jamais l'enfermer dans une bouteille en raison du dégagement de chlore qui est produit en permanence. C'est un mélange que l'on utilise parfois pour nettoyer la verrerie de laboratoire et en particulier les entonnoirs en verre fritté.

Il existe une autre "eau régale" beaucoup moins connue que la précédente. Elle est obtenue par un mélange d'une part d'acide nitrique avec deux ou trois parts d'acide bromhydrique. Le mélange jaunit rapidement puis devient rouge et dégage des vapeurs rouges de brome.

D'où une distinction à faire (et que peu d'auteurs font !) entre l'eau régale chlorhydrique et l'eau régale bromhydrique.

SOLUTION D'ACIDE BROMHYDRIQUE A 48% :

Dans un flacon contenant de l'eau de brome bien concentrée et maintenu à 0° dans un bain eau+glace, on fait passer à refus (c'est-à-dire jusqu'à cessation certaine de réaction) du SO_2. Le liquide va s'éclaircir jusqu'à devenir jaune pâle. Il contiendra alors un mélange d'acide bromhydrique et d'acide sulfurique en solution. Ce mélange est distillé et l'on recueille ce qui passe à 125°. Il s'agit là d'une solution d'acide bromhydrique à 48%. Elle se conserve longtemps dans un flacon brun bien bouché, contrairement à la solution d'acide iodhydrique qui se décompose toujours assez rapidement.

SOLUTION D'HYPOBROMITE DE SODIUM :

On mélange un volume X d'une solution de NaOH de d = 1,33 à son double de volume d'eau et on y verse lentement un volume X/10 de brome en mélangeant bien (agitateur magnétique) et en maintenant très froid (glace pilée ou réfrigération par l'eau) afin d'éviter la formation de bromate. Même au frais et à l'abri de la lumière, cette solution ne se conserve pas longtemps. Il vaut donc toujours mieux l'employer fraîchement préparée.

MELANGE H_2SO_4 + ALCOOL(S)

Il arrive assez fréquemment, en chimie organique, que l'on soit obligé de partir d'un mélange entre H_2SO_4 et un alcool (souvent éthylique). Ce mélange doit impérativement s'effectuer comme suit : verser l'alcool dans un récipient qui est refroidi énergiquement (bain de glace + sel). Y verser ensuite l'acide très lentement en agitant sans cesse. Ceci afin d'éviter certaines réactions chimiques entre ces deux substances qui pourraient constituer une nuisance par la suite. Utiliser ce mélange au plus tôt.

NITRATE MERCUREUX :

Pour le préparer, on laisse agir un excès de mercure dans une solution HNO_3 étendue de moitié son volume d'eau et refroidie dans de la glace. Il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes dangereuses à respirer (elles attaquent les poumons). On laisse agir jusqu'à ce qu'il se forme des cristaux blancs et on conserve tel quel après avoir enlevé le mercure. Ces cristaux peuvent se dissoudre dans un peu d'eau chaude mais se dissocient en cas de volume d'eau trop important. Il vaut mieux les dissoudre dans HNO_3 et il peut être commode, dans la pratique, d'utiliser une telle solution acide qui peut alors être davantage diluée.

Un auteur préconise la méthode suivante : mélanger 30 gr de Hg avec 50 ml de H_2O puis ajouter 50 ml HNO_3 à 53%. En fin de réaction, chauffer légèrement. Si tout le Hg n'a pas disparu ou s'il se forme une coloration ou un précipité jaune d'oxyde de Hg, ajouter une goutte de HNO_3. Ensuite, chauffer lentement jusqu'à ce que la solution soit réduite à 20 ml. Laisser refroidir puis placer dans un bain de glace pour précipiter le maximum de sel puis ajouter deux fois le même volume d'acétone glacée. Ensuite laisser sécher les cristaux obtenus à l'air libre et sur papier filtre.

Le nitrate mercureux devient "réactif de Millon" lorsqu'il est préparé comme suit : mélanger 10ml de Hg à 188 ml de HNO_3 (d=1,42). Chauffer légèrement à la fin si nécessaire puis diluer le liquide vert dans deux fois son volume d'eau. Une substance organique chauffée à 50-55° avec ce réactif donne un précipité rouge brique si elle contient de la tyrosine (qu'on trouve dans les bananes, les amandes, le lait...).

NITRATE MERCURIQUE :

Pour le préparer, on fait agir le mercure sur HNO_3 à chaud puis on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Ne pas respirer les gaz rutilants qui se dégagent en abondance.

MELANGE SULFOCHROMIQUE (ACIDE CHROMOSULFURIQUE) :

Ce liquide sert surtout à nettoyer la verrerie. On mélange 80 gr de H_2SO_4 concentré à 270 gr de H_2O et on y fait fondre 60 gr de $K_2Cr_2O_7$. Ce liquide est aussi mobile que l'eau. A la longue, des cristaux peuvent se déposer au fond de la bouteille. Un autre auteur conseille de porter 500 ml de H_2S0_4 concentré à +/- 150° jusqu'à ce que les premières vapeurs blanches apparaissent puis d'ajouter par petites quantités le dichromate réduit en poudre jusqu'à obtention d'un liquide sirupeux (il faut dans ce cas +/- 80 gr de dichromate). Ce mélange est nettement plus délicat à utiliser en raison des dangers du mélange d'acide concentré avec de l'eau. A déconseiller donc.

ANHYDRIDE CHROMIQUE (OXYDE DE CHROME VI) :

Dans un erlenmeyer, on prépare une solution saturée de bichromate de potassium puis on y verse, par

petites portions et en agitant sans cesse, un volume d'acide sulfurique concentré égal à une fois et demie le volume précédent. Le mélange s'échauffe beaucoup et il est judicieux de le refroidir périodiquement. L'anhydride chromique commence à se former quand on constate que la couleur du liquide change brusquement et qu'il y apparaît de nombreux petits cristaux d'un rouge tirant sur le mauve. On continue à ajouter un excès d'acide, qui ne nuit en rien, puis on filtre rapidement sur un entonnoir muni d'une plaque en verre fritté placé sur un erlenmeyer à filtration dans lequel on réalise un vide moyen. Il est très difficile d'obtenir le produit sec et on doit l'enfermer dans un flacon bien hermétique car l'anhydride chromique absorbe aisément l'humidité de l'air et s'y dilue, exactement comme la soude caustique. Certains auteurs recommandent de procéder à un lavage à HNO_3 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction à $BaCl_2$ (mettant en évidence l'ion sulfate) et de chauffer ensuite jusqu'à disparition des vapeurs. Mais étant donné que l'anhydride se décompose à la chaleur, il y a un risque certain...

POTASSE ALCOOLIQUE :

Il faut dissoudre +/- 40 gr de KOH dans 40 à 50 ml d'eau puis ajouter 1 L d'alcool à 97°. On laisse décanter pendant 3 jours pour laisser tomber au fond le carbonate de potassium présent et on transvase. A conserver peu de temps à l'abri de la lumière et de l'air dans des flacons en PVC noirs car, au fil des jours, la solution s'altère en devenant brunâtre.

CHAUX SODEE ET CHAUX POTASSEE :

On "éteint" de la chaux vive avec une solution d'hydroxyde de sodium concentrée (1 part d'hydroxyde pour 2 parts de chaux vive) puis on chauffe au rouge dans un creuset d'acier ou de porcelaine pour chasser complètement l'eau et on place dans un flacon en PVC bien hermétique. La "chaux potassée" s'obtient d'une manière semblable.

SULFATE ou CHLORURE FERREUX :

Le sulfate ferreux et le chlorure ferreux ne se conservent pas aisément en solution, ni même à l'état cristallisé car ils se transforment en sulfate ou chlorure ferrique de couleur jaune-rouille. Voici une méthode pour conserver ces solution à l'état ferreux.
On commence par faire bouillir de l'eau distillée pour la priver de l'air qui y est dissout et on la verse ainsi, non refroidie, dans une bouteille qu'on remplit jusqu'au col avant de la fermer hermétiquement. Lorsque l'eau est bien refroidie, on en verse une partie hors de la bouteille, on ajoute quelques gouttes de H_2SO_4 et on recouvre le liquide avec une couche d'éther de 5mm ou un peu plus. Cette couche d'éther aura pour fonction d'empêcher l'air d'entrer en contact avec l'eau dans laquelle on peut désormais introduire la quantité de sulfate ferreux solide désirée. Ainsi préparée, la solution de sulfate ferreux se conservera très bien. Pour l'utiliser, il faudra l'extraire de la bouteille à l'aide d'une pipette adéquate. Si on ne dispose pas de flacons fermant hermétiquement, on peut remplacer l'éther par de la paraffine liquide, laquelle ne provoque aucune pression dans le flacon en cas de hausse de la température dans le local. Néanmoins, en cas de transfert d'une petite partie de la solution dans un autre flacon, la paraffine a pour inconvénient de s'attacher aux parois extérieures des pipettes et risque de couler en même temps que la solution de sulfate ferreux, alors que l'éther s'évapore très rapidement.
Une autre méthode de préparation d'un sulfate ferreux stable et indifférente à l'action de l'air peut être envisagée dans un cadre pédagogique. On commence par dissoudre une petite quantité de sulfate ferreux impur (pouvant contenir du sulfate ferrique) dans de l'eau, celle-ci ne nécessitant même pas d'avoir été bouillie au préalable pour en enlever l'oxygène. On obtient ainsi une solution trouble et jaunâtre. On y fait ensuite barboter à refus du SO_2 puis on ferme le flacon et on attend. Peu à peu, la solution s'éclaircira par décantation et prend la couleur vert tendre habituelle d'une solution de sulfate ferreux. Il n'y a plus qu'à la verser dans une bouteille plus petite en prenant soin que le dépôt jaune brunâtre ne s'y verse pas. La grande quantité de SO_2 contenue en solution suffira à lui conserver ses propriétés indéfiniment. Cette solution, qui n'est pas à proprement parler constituée de sulfate ferreux, conviendra cependant parfaitement, dans beaucoup de cas, pour les expériences pédagogiques démonstratives faisant appel à une solution pure de sulfate ferreux. Dans l'enseignement, on remplace également souvent la solution de sulfate ferreux par une solution de sulfate ferreux ammoniacal dont le sel, à l'état cristallin, se conserve aisément sans qu'il soit nécessaire de le protéger de l'action de l'air. Cependant, ce sel ne convient pas à toutes les expériences que l'on peut faire avec le sulfate ferreux et en particulier celles où interviennent des composés chlorés. Dans les deux cas cités ci-dessus où l'on utilise un sel pour

en remplacer un autre, il appartiendra au professeur d'informer (ou non) ses élèves, du "truc" utilisé. Certains "mensonges pédagogiques" peuvent parfois être utiles... mais un temps seulement ; car sinon la confiance entre élèves et professeur peut s'en trouver détruite.
La préparation d'une solution ayant la plupart des propriétés du chlorure ferreux peut se faire également à l'aide du SO_2 en utilisant, au départ, le très commun chlorure ferrique.

SULFURE DE SODIUM OU D'AMMONIUM :

On part d'une solution de NaOH ou de NH_4OH, selon ce qu'on veut obtenir au final. On la divise d'abord en deux parties plus ou moins égales, l'une étant en effet de 5 à 10% plus grande que l'autre. On fait passer H_2S à refus dans la plus petite des deux solutions. Il s'y forme ainsi un hydrogénosulfure incolore mais sentant fortement l'oeuf pourri, le liquide retenant encore une certaine quantité de H_2S dissout et l'hydrogénure se décomposant par hydrolyse au contact de l'humidité de l'air. On verse ensuite dans cela la seconde partie de la solution de départ que l'on avait gardée jusque-là de côté. Il se forme alors une solution théoriquement neutre d'un sulfure incolore (S^{-2}) mais dans laquelle une petite quantité d'alcali prédomine pourtant. Cette solution doit être conservée dans des flacons en PVC fermant hermétiquement, et ce, afin de prévenir tout contact avec l'air et parce que la solution alcaline attaquerait le verre à la longue en l'opalisant. En dépit de toutes les précautions qu'on peut prendre, cette solution finit toujours par se dégrader et c'est pourquoi il vaut mieux l'utiliser quand elle a été récemment préparée. La dégradation se signale par une couleur devenant de plus en plus jaunâtre (apparition de polysulfure) puis par un dépôt de soufre solide. Telle qu'elle, cette solution est alors idéale pour dissoudre le soufre pouvant adhérer aux parois des flacons où ont eu lieu des réactions chimiques diverses engendrant l'apparition de ce métalloïde. Cette solution peut être obtenue plus rapidement en ajoutant dès le départ un peu de soufre dans la solution de sulfure théoriquement neutre.
A ce qui précède il faut encore ajouter deux choses importantes. La première, c'est qu'il est préférable de faire passer H_2S dans la solution en refroidissant cette dernière (on place simplement le flacon dans un récipient contenant un mélange eau/glace). La seconde, c'est que la solution de départ ne doit pas être trop concentrée. En effet, plus elle serait concentrée et plus il faudrait de H_2S pour opérer la formation de l'hydrogénosulfure ; mais, surtout, il y aurait risque que le liquide finisse par se prendre en une masse solide de cristaux qui s'opposerait à une réaction bien complète.

CHLORURE DE CUIVRE I et II :

1) On fait chauffer 1 partie de sulfate de Cu II, 1 partie de Cu, 2 parties de NaCl et 10 parties d'eau distillée, le tout étant acidulé de quelques gouttes de HCl. On laisse bouillir jusqu'à décoloration du liquide ou plus souvent jusqu'à ce qu'il reste une couleur tirant entre le vert et le brun. Ce liquide, encore chaud, est alors versé dans 20x son volume d'eau bouillie au préalable (pour la priver d'air) qui aura été acidulée de 1/20e de HCl. Immédiatement se précipite un sel blanc qui est du chlorure cuivreux CuCl. On décante et on reverse à nouveau une grande quantité d'eau bouillie froide afin de bien laver le sel de ses impuretés. On laisse décanter, on retire un maximum d'eau et on dissout immédiatement ce sel soit dans HCl, soit dans NH_4OH.

En ce qui concerne la solution chlorhydrique : théoriquement incolore, elle devient rapidement brun verdâtre en réagissant avec l'air. Il est conseillé de la conserver dans un flacon bien fermé rempli de tournure de cuivre non tassée. Si la présence de ce cuivre fait que la solution se décolore, ce n'est alors que mieux.

En ce qui concerne la solution ammoniacale : théoriquement incolore, elle aussi, elle vire rapidement au bleu en réagissant avec l'air qu'il n'est guère possible de chasser de l'ammoniaque du commerce. Une solution pour éviter ce bleuissement consiste à ne pas diluer le sel dans l'ammoniaque liquide, mais à faire barboter du gaz ammoniac dans l'eau bouillie dans laquelle on a lavé au final le précipité. Encore faut-il travailler, dès le départ, en atmosphère de CO_2 ! Une autre possibilité, plus simple, est, là encore, de conserver cette solution bleuie dans un flacon bien bouché rempli de tournure de cuivre non tassée. Elle y devient alors peu à peu incolore. Cette solution est constituée de chlorure cuivreux ammoniacal, lequel est un réactif de l'acétylène par formation d'un précipité rouge brique d'acétylure de cuivre (instable à sec au point de pouvoir alors exploser quasi spontanément).

Pour obtenir le chlorure cuivreux sec, on procède comme suit : lorsque le chlorure cuivreux a été précipité par beaucoup d'eau bouillie, on laisse décanter puis on retire un maximum d'eau en la versant et, ensuite,

on touche la masse avec un filtre qui, par capillarité, "aspire" une bonne partie de l'eau restante. On verse ensuite par-dessus de l'alcool absolu qui absorbe à son tour l'eau. On décante à nouveau, on retire un maximum de liquide et on reverse de l'alcool absolu. Et ainsi de suite, plusieurs fois jusqu'à disparition probablement complète de l'eau. Enfin, on réduit au maximum la quantité d'alcool et on verse, cette fois, de l'éther. On laisse à nouveau décanter, on retire un maximum d'éther mélangé d'alcool et on reverse de l'éther pour laisser à nouveau laisser décanter. On procède ainsi plusieurs fois dans le but d'ôter désormais tout l'alcool. Au final, on laisse rapidement évaporer l'éther afin d'obtenir le sel sec. On peut faciliter cette évaporation et éviter le contact avec l'air en faisant passer un courant de CO_2 bien sec.

Il faut encore signaler que dans l'expérience ci-dessus, si l'on remplace NaCl par KBr on obtient du bromure de Cuivre I (BrCu)

2) On peut tout aussi bien faire chauffer Cu en excès dans HCl liquide additionné de quelques gouttes de HNO_3. On ajoute périodiquement un peu de HCl et quelques gouttes de HNO_3. On obtient ainsi directement une solution d'une couleur vert-brun qui est du chlorure cuivreux en solution dans HCl. Si, dans la liqueur froide, on fait ensuite passer Cl_2, on obtient du chlorure cuivrique (II) bleu.

3) Une autre manière de procéder est de préparer deux solutions saturées d'égal volume, l'une de NaCl et l'autre de $CuSO_4$. On les mélange. On obtient alors un liquide vert composé à la fois de sulfate de sodium et de chlorure de cuivre en solution. Si on verse ce liquide dans beaucoup d'eau bouillie additionnée d'un peu d'acide acétique, le CuCl blanc se précipite.

4) Enfin, il existe une quatrième manière pratique de préparer le chlorure cuivreux. On prépare un flacon de 1/2 L d'eau dans laquelle on dilue de fortes quantités de $CuSO_4$ et de NaCl, sans trop s'occuper des concentrations. On obtient ainsi un liquide d'une belle couleur verte. On y fait passer SO_2 à refus. La solution se colore en brun. Il suffit de la verser dans une grande quantité d'eau bouillie au préalable et refroidie puis additionnée d'un peu d'acide acétique pour voir se déposer une grosse quantité de chlorure de cuivre blanc insoluble CuCl.

CARBONATE DE CUIVRE ET CHLORURE DE CUIVRE II :

- Dans un ballon où l'on a versé une solution de sulfate de cuivre, on verse peu à peu une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Il se forme un précipité bleu clair et il se dégage beaucoup de CO_2 qui fait mousser le liquide. Après avoir laissé reposer le précipité, on ajoute un peu de solution de carbonate alcalin si le liquide qui surnage est encore coloré en bleu par du sulfate de cuivre. Il est cependant préférable de décanter à plusieurs reprises et de poursuivre cette opération successivement dans d'autres vases afin d'être certain, un moment donné, de ne pas ajouter trop de solution alcaline. On rassemble enfin toute la masse précipitée et on décante une fois encore puis on lave à l'eau pour enlever ce qui n'a pas été précipité. Il faut ensuite faire bouillir le précipité qui va alors devenir vert. C'est le “vert minéral” des peintres, à savoir un carbonate bibasique de cuivre de même composition que la malachite. L'expérience peut s'arrêter là. Mais on peut également ajouter progressivement HCl de telle manière que le précipité se dissoudra. Quand il est presque entièrement dissout, on décante pour recueillir le liquide vert émeraude obtenu qui sera à son tour dilué dans l'eau et deviendra bleu. On aura obtenu cette fois du chlorure de cuivre II.

CHLORURES D'ETAIN (Chlorure Stanneux $SnCl_2$ et Chlorure stannique $SnCl_4$) :

On laisse réagir de l'étain en excès dans HCl concentré en chauffant un peu, par intermittence. Lorsque la réaction est achevée, on fait bouillir pour chasser HCl en surplus. On conserve tel quel ou on étend, avec 4x le même volume d'eau acidulée de 1/20 HCl. Le flacon de conservation doit contenir un peu d'étain et être exempt d'air. Attention : ce chlorure stanneux se transforme peu à peu en chlorure stannique en absorbant de l'oxygène dissout dans l'air ou l'eau.

Le chlorure stannique, quant à lui, est préparé en faisant passer Cl_2 parfaitement sec sur de l'étain chauffé dans un tube à boule en verre muni à son extrémité d'un rodage normalisé auquel on aura fixé une allonge conduisant à un flacon bien refroidi. Dès que l'étain s'est "enflammé", on peut arrêter de chauffer, la réaction continuant d'elle-même. Le liquide qui “distille” a été appelé la liqueur fumante de Libavius parce qu'il émet de forte vapeurs blanches au contact de l'air.

SULFOCARBONATE (THIOCARBONATE) DE POTASSIUM OU SODIUM :

Dissoudre 50 gr de KOH dans 200 ml de H_2O et faire deux parts légèrement inégales. Saturer la plus petite avec H_2S puis mélanger la seconde à la première. On a ainsi obtenu une solution de sulfure de K (voir ci-dessus cette préparation pour plus de précisions). On ajoute alors 30 gr CS_2 et on laisse agir une nuit. On chauffe ensuite à reflux pendant une heure et on laisse reposer. Les cristaux de sulfocarbonate se déposent. Ils sont solubles dans H_2O

QUE SIGNIFIE : CHAUFFER A REFLUX ?

Il s'agit de chauffer un liquide dans un flacon surmonté d'un réfrigérant vertical de telle sorte que les vapeur retombent (refluent) en continu dans le flacon.

Voici une seconde méthode : on commence par préparer une solution de monosulfure de sodium (voir ci-dessus) puis on ajoute CS_2 dans la proportion de 8 parties pour 11 de monosulfure. On plonge aussitôt dans un bain d'eau à 40-50° et on place le tout sur agitateur magnétique afin d'agiter fortement. Peu à peu on voit se développer une couleur rouge. Quand cette couleur est bien intense, on décante dans une ampoule à robinet et on élimine tout ce qui n'est pas de cette couleur. Comme telle, cette solution risque d'être toujours mélangée à du monosulfure. Elle n'est donc à recommander qu'à des fins démonstratives.

Pour obtenir le sel plus pur, on peut partir d'une solution de NaOH dans l'alcool. Mais il faut veiller à ce que cette solution ne soit pas trop concentrée car si c'est le cas il faudra mélanger avec beaucoup de CS_2. Ce mélange se fait sur agitateur magnétique. Progressivement, la couche jaune vient surnager. On fait alors s'évaporer rapidement le surplus de CS_2. Cette opération peut se faire à l'air libre en s'aidant simplement d'un ventilateur ou d'un sèche cheveux réglé sur la position "froid."

SULFOCARBONATE D'AMMONIUM :

On commence par saturer de NH_3 bien desséché une certaine quantité d'alcool absolu placée dans une grande ampoule à décanter. Ensuite, on y verse une quantité de sulfure de carbone équivalente à 1/10 du volume d'alcool primitivement utilisé. Vient alors la partie la plus délicate de l'opération...



Illustration 37

On mélange les deux liquide en secouant brièvement, mais pas trop énergiquement, puis on ferme l'ampoule à l'aide d'un bouchon traversé par un tube de sûreté. Le liquide devient de plus en plus jaune, s'échauffe, puis donne enfin un précipité cristallins couleur jaune soufre de sulfocarbonate d'ammonium (voir illustration 37). La réaction peut être progressive ou tumultueuse, selon la température. Certains auteurs recommandent de placer l'ampoule dans la glace fondante mais cela n'est pas vraiment nécessaire.

On laisse s'écouler le surplus de liquide. On lave deux ou trois fois à l'éther et on laisse encore s'écouler le surplus. On dissout immédiatement dans l'eau le beau précipité et on décante la partie d'éther qui surnage. La solution est rouge mais redevient jaune assez rapidement. Si on laissait le précipité à l'air libre dans l'espoir de le voir cristalliser, il se transformerait lentement en libérant H_2S. La solution elle-même ne se conserve pas car elle rougit puis brunit assez rapidement...

On obtient également de beaux cristaux de sulfocarbonate d'ammonium en utilisant, au départ, de l'alcool à 90-94°. Dans ce cas, la réaction est plus lente et les cristaux (voir illustration 38) ne se forment qu'au bout d'une heure ou davantage.



Illustration 38

SULFOCYANURE (SULFOCYANATE OU THIOCYANATE) DE POTASSIUM OU DE SODIUM :

Ces sels très semblables, sont "le" réactif des sels ferriques avec lesquels ils donnent une coloration rouge sang, peuvent se préparer de deux manières différentes.

1°) Dans un creuset, on fait chauffer du cyanure de sodium. Quand il commence à fondre, on y verse un excès de soufre en poudre. Le soufre s'enflamme en dégageant pas mal de SO_2. On touille le mélange à l'aide d'un agitateur en verre et on coupe le chauffage. On verse, sans trop tarder, le liquide encore enflammé dans de l'eau distillée (une couche de 3 cm) puis on filtre. On peut également récupérer de la substance utile en lavant le creuset refroidi avec un peu d'eau. On obtient ainsi une solution parfaite pour l'usage auquel elle est destinée.
Au final, le creuset doit être nettoyé d'abord en le chauffant jusqu'à disparition complète du soufre puis ensuite à froid avec la liqueur sulfo-chromique.

2°) On peut également partir du ferrocyanure de potassium en mélangeant dans un creuset 46 parts de ferrocyanure, 32 parts de soufre et 17 parts de carbonate de potassium. On chauffe alors le creuset au rouge jusqu'à ce que le mélange, devenu liquide, dégage des bulles. On retire de la flamme, on laisse refroidir et on concasse. On place dans de l'alcool éthylique, on porte à ébullition quelques minutes par un bain marie, puis on laisse refroidir. Le sulfocyanure se dépose alors en cristaux incolores.

La solution aqueuse de ces sels ne se conserve pas et les sels eux-mêmes sont déliquescents. Certains chimistes choisissent donc de conserver le sulfocyanure de potassium dans la solution alcoolique de sa préparation pour ne le dissoudre dans l'eau qu'au moment nécessaire.

TRANSFORMATION DU PHOSPHORE ROUGE EN PHOSPHORE JAUNE :

Il est assez dangereux de conserver du phosphore jaune alors que le phosphore rouge, lui, s'il est bien tenu à l'abri de l'humidité et de la chaleur, ne pose guère de problème. Lorsqu'il est nécessaire d'utiliser du phosphore jaune, on peut assez aisément en obtenir au moyen de phosphore rouge. Pour cela, on utilise une éprouvette qui a été courbée en son centre à angle obtus. Dans le fond de l'éprouvette, sur une hauteur de 5 à 6 cm, on place un mélange homogène de 4 parts de phosphore rouge avec une part de sable fin et pur. On place l'éprouvette de manière à ce que sa partie ouverte plonge dans un petit cristallisoir où se trouve de l'eau à +/- 50°C et que le fond du tube soit situé plus haut que le coude plongeant dans l'eau. On chauffe alors doucement le fond de l'éprouvette et, peu à peu, le phosphore jaune coule vers le coude de l'éprouvette et, de là, dans l'eau où il restera liquide et formera bientôt une sorte de galette qui pourra, ensuite, être transvasée dans un moule constitué par une nacelle en porcelaine bien froide. Le phosphore y coulera et s'y solidifiera tandis que le surplus d'eau débordera. On aura soin de détacher rapidement le phosphore du fond de la nacelle et de placer cette barre jaune dans un flacon d'eau bouillie doté d'une fermeture étanche.

6. COMBUSTIONS DE GAZ

HYDROGENE :

- L'expérience la plus classique que l'on puisse faire avec l'hydrogène consiste à en remplir un peu une éprouvette en la tenant inclinée, vers le haut, en face du tube d'où se dégage le gaz. On la place ensuite aussitôt devant la flamme d'un bec et l'on entend alors une sorte d'aboiement unique causé par la mini explosion que l'hydrogène cause lorsqu'il est mélangé à de l'air et enflammé, voire même simplement chauffé. D'où l'importance de TOUJOURS BIEN PURGER un appareillage dans lequel on fera chauffer de l'hydrogène ou au bout duquel il devra être enflammé.

- La seconde expérience très classique que l'on peut faire avec l'hydrogène consiste à gonfler, grâce à lui, des bulles de savon. On utilise généralement pour cela une pipe en terre ou en PVC trempant dans un mélange constitué d'eau, de détergent et d'un peu de glycérine. On observe que les bulles s'élèvent rapidement, ce qui démontre que ce gaz est beaucoup plus léger que l'air. On peut également enflammer les bulles en approchant d'elles un briquet. Cette expérience demande quand même un peu de dextérité.

- Lorsque le flacon où il est produit est bien purgé de son air, on enflamme l'hydrogène sortant du tube de dégagement qui a été effilé sous forme de bec. La flamme est bleue, peu visible. On place une petite cloche au-dessus de cette flamme, sans que celle-ci, très chaude, approche de trop près la cloche qui pourrait éclater. On voit des gouttelettes d'eau se former et couler le long des parois de la cloche.

- Voici comment réaliser l'expérience dite de l'orgue à hydrogène également appelée, parfois, harmonica chimique. On allume l'hydrogène à l'extrémité d'un tube de verre placé verticalement et qui mesure au moins cinquante centimètres de long. Autour de ce tube et de la flamme qui le couronne, on fait monter et descendre verticalement un tube en verre de plus ou moins cinq centimètres de diamètres et de 40 à 50 cm de long. Selon qu'on soulève ou qu'on abaisse ce tube par rapport à la flamme, il se produit des sons divers engendrés par les mouvements de l'air dans le tube. Un auteur a jadis signalé que la même expérience pouvait être réalisée en remplaçant l'hydrogène par du monoxyde de carbone. Les essais que j'ai pu effectuer ainsi furent négatifs, même en utilisant différents diamètres de tubes (de 1 à 5 cm). Cet échec s'explique à mon avis par la température de la flamme du monoxyde de carbone qui est de loin inférieure à celle de l'hydrogène et qui engendre donc beaucoup moins de turbulences gazeuses dans le tube. Reste à savoir si cet auteur a réellement obtenu des résultats positifs ou s'il a cru qu'on en obtiendrait... Suspecter dans ce cas encore une simple vue de l'esprit se justifie par le fait patent qu'aucun autre auteur (à ma connaissance) n'a signalé cette expérience.

- On remplit de chlore un flacon en verre solide ayant la forme d'une bouteille ou d'un erlenmeyer et dont la capacité est de 1 à 2 L. Le remplissage se fait par simple déplacement d'air, le chlore étant plus lourd que l'air et coloré, ce qui permet de visualiser l'avancement de l'opération. On bouche le flacon à l'aide d'un simple verre de montre quand il est visible qu'il plein de chlore. On prépare ensuite un petit générateur d'hydrogène au moyen d'un ballon dans lequel on place HCl et quelques morceaux de zinc. Lorsque ce ballon est bien purgé de l'air qu'il contenait au départ, on enflamme l'hydrogène qui en sort

par un long tuyau courbé vers le bas et on plonge ce tuyau enflammé dans le flacon de chlore. Le bruit de l'orgue à hydrogène se fait entendre, l'hydrogène continuant à brûler dans le chlore, mais avec une flamme cette fois plus visible. Après un moment, on retire le tube enflammé à son extrémité et on bouche à nouveau le flacon où se trouvait le chlore au départ, non sans y avoir ajouté un peu d'eau à l'aide d'une pissette. On mélange bien cette eau dans le flacon puis on ouvre ce dernier afin de laisser s'échapper ce qui pourrait rester de chlore. Un essai au nitrate d'argent indique la présence d'un chlorure. Un papier réactif indique que le liquide est fortement acide. Il s'est en effet formé du HCl.

- On fait passer un courant d'hydrogène par un petit ballon à col large muni d'un bouchon à trois trous. Par le premier trou on fait arriver le gaz jusqu'au fond du ballon tandis que par le second on le fait sortir par le haut du flacon. Le troisième trou accueille un petit entonnoir à robinet fermé dont la partie sous le robinet est remplie d'eau (pour éviter un apport d'air lorsque le robinet sera ouvert). La partie supérieure de l'entonnoir contient un peu de benzène. Lorsque tout l'appareil est bien purgé d'air, l'hydrogène est enflammé à la sortie du petit ballon. La flamme est peu visible. Dans le ballon, on fait alors couler l'eau puis quelques gouttes de benzène. Aussitôt la flamme de l'hydrogène devient très claire, jaunâtre et fuligineuse.

ACETYLENE :

- De l'acétylène est enflammé juste à la sortie du tube de dégagement. La flamme est bien visible, d'un jaune rougeâtre, et répand d'abondantes fumées noires qui, recueillies dans une cloche ou sur la surface d'une assiette, se révèlent être du carbone. A l'aide d'une poire en caoutchouc, on peut insuffler lentement de l'air au niveau de la sortie du tube en verre. On constate alors que la flamme devient bleue et moins fuligineuse. Le mélange acétylène-oxygène est le principe de certains chalumeaux. Comparer avec le fonctionnement du bec bunsen (combustion du méthane).

OXYDE DE CARBONE :

- Du monoxyde de carbone est enflammé juste à la sortie du tube de dégagement une fois que l'appareil où il est produit a été bien purgé de l'air qu'il contenait (risque d'explosion si cette précaution n'est pas prise = coup de grisou dans les mines). On constate la couleur bleue pâle de la flamme.

CHLORURE D'ETHYLE (OU CHLOROETHANE) :

- Préparé par l'action du sel sur un mélange d'alcool éthylique avec H_2SO_4, le chlorure d'éthyle peut être enflammé directement à sa sortie du flacon réacteur. On peut également le récupérer dans un piège à gaz bien refroidi puisqu'il se liquéfie à 11° et enflammer ensuite le liquide obtenu versé dans un mini cristallisoir. Dans les deux cas, on peut constater que cette combustion engendre d'assez fortes quantités de HCl gazeux en ouvrant à proximité un flacon d'ammoniaque (fumées blanches) ou en passant très rapidement dans la flamme un papier réactif mouillé qui indiquera une forte acidité. Dans un laboratoire amateur, ce gaz n'offre guère d'autre intérêt expérimental.

AUTRES :

- Dans une éprouvette d'une vingtaine de centimètres de hauteur et d'un diamètre de plus ou moins 25mm, on place 6 à 7 cm d'ammoniaque concentrée. Par un tube arrivant jusqu'au fond de l'éprouvette, on fait arriver un courant régulier d'oxygène. Après un court moment, on place une flamme à l'embouchure de l'éprouvette. Soit il se produit une flamme qui peut descendre jusqu'au niveau du liquide, soit on entend une sorte d'aboiement, un peu semblable à celui que donne le mélange d'hydrogène et d'oxygène quand il est enflammé à l'embouchure d'une petite éprouvette.

7. MELANGES DE GAZ

- Prendre un grand ballon tricol qu'on place sur agitateur magnétique. Y verser 3 cm d'épaisseur d'eau ordinaire teintée en orange par une solution de rouge congo. Par un tube on y fait arriver H_2S et par un autre Cl_2. Attention : faire arriver H_2S d'abord car Cl_2 seul risquerait de détruire la coloration originelle du colorant. Très vite, les deux gaz se combinent et forment HCl. L'indicateur rouge devient bleu. Si Cl_2 est en excès, le bleu se décolore. Une couche de S se dépose sur les parois du ballon. En fin d'ouvrage le lecteur découvrira comment nettoyer facilement un tel dépôt.

- Dans un ballon tricol plongé dans un mélange de glace et sel, on fait arriver H_2S et NH_3 tous deux bien desséchés. En se mélangeant, ces deux gaz produisent une fine couche blanche qui tapisse les parois du flacon et dont la composition varie selon que l'un ou l'autre gaz est en excès par rapport à l'autre. Si il y a présence d'une légère humidité dans le flacon ou dans les gaz, le dépôt tire alors sur le jaune-vert.


Illustration 39

- On dresse une éprouvette remplie d'eau salée sur une cuve elle-même remplie de la même eau, laquelle dissout très peu le chlore. On fait arriver du chlore par dessous jusqu'à ce que le tiers de l'éprouvette en soit rempli. Ensuite, on remplit un autre tiers de l'éprouvette au moyen de méthane recueilli, par exemple, directement à la canalisation de gaz naturel fournissant le labo. On braque alors sur l'éprouvette une lampe UV et on attend. Progressivement, les deux gaz se combinent et l'eau monte dans l'éprouvette.

- Dans un grand flacon tricol où on a mis un peu d'eau, on fait arriver à la fois du SO_2 et du H_2S. Une couche de soufre se dépose sur les parois et il se forme de l'eau (voir illustration 39). Attention : cette réaction ne se produit qu'en présence de traces d'eau. Placer en conséquence au départ quelques gouttes d'eau dans le flacon plutôt que de faire barboter les gaz dans l'eau où ils sont partiellement solubles.

- Dans une longue éprouvette pleine d'eau renversée sur une cuve, faire arriver H_2 afin de la remplir au tiers. Puis, tout en travaillant désormais avec un éclairage aussi faible que possible, couvrir l'éprouvette d'un tube opaque et y faire arriver une quantité identique de Cl_2. Emporter le tout au soleil et retirer d'un coup brusque le tube opaque. Si la lumière solaire est forte, cela engendrera une vive explosion quasi instantanée. L'éprouvette sera généralement propulsée hors de la cuve et il ne faut donc surtout pas se trouver dans la trajectoire probable qu'elle suivra. On choisira de préférence une éprouvette en matière plastique transparente. La cuve elle-même pouvant être brisée par le choc, il est recommandé d'utiliser de préférence un bassin en PVC. La plus grande sécurité est obtenue quand on place l'ensemble cuve-éprouvette dans un local très sombre puis qu'on éclaire à distance l'éprouvette au moyen d'un miroir réfléchissant la lumière solaire. Voilà en tout cas une expérience décrite dans nombre

de manuels de chimie sans que les auteurs insistent assez sur sa dangerosité.

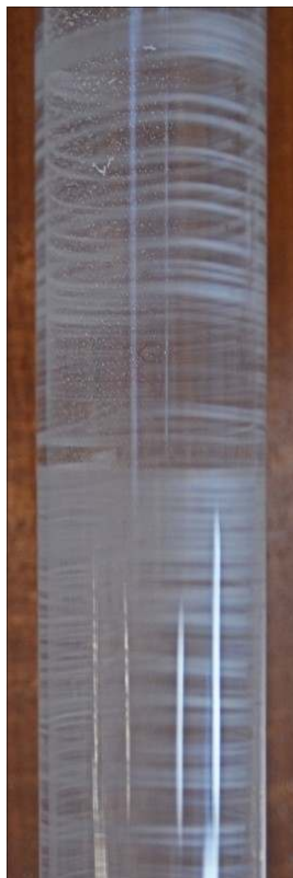
- Dans un ballon tricol plongé dans la glace, on fait arriver à la fois du SO_2 et du NH_3 bien secs. Il se forme une vapeur blanche puis un corps solide jaune terre de sienne d'une composition variable en fonction des proportions des deux gaz (acide amido-sulfureux ou amidosulfite d'ammonium). Si le ballon n'était pas plongé dans la glace, on constaterait un échauffement de ses parois et le corps solide irait se déposer dans la tubulure de dégagement, plus froide, chose qu'il faut évidemment éviter. On peut également montrer l'élévation de température en faisant arriver les deux gaz dans une première chambre constituée d'un cylindre très court terminé par un rodage conduisant directement à un long tube (type colonne à distiller vide ou réfrigérant droit) qui pourra être refroidi aisément par divers moyens (forte circulation d'air ou eau courante).

- Dans un ballon tricol placé dans de l'eau glacée et illuminé par une lampe UV, on place 5gr de camphre. Par le premier col on fait arriver du SO_2 desséché par passage dans H_2SO_4. Le camphre commence à se liquéfier. Par le second col, on fait alors arriver du Cl_2 bien desséché par passage dans H_2SO_4. A partir de ce moment, les deux gaz doivent arriver lentement et en proportions identiques. Peu à peu, la quantité de liquide augmente dans le ballon. Il se forme du chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2. Tel quel il est cependant souillé de camphre. Versé dans l'eau avec prudence, le chlorure de sulfuryle réagit fortement en donnant HCl et H_2SO_4 aisément identifiables l'un et l'autre.

- Dans un grand erlenmeyer de 2 L, on fait couler du brome gazeux puis on bouche avec un bouchon à 2 trous. Par un des trous on fait arriver NH_3 au moyen d'un tube qui plonge très bas dans le vase (NH_3 est très léger et n'irait pas seul dans le fond). Il se forme aussitôt un nuage blanc de bromure d'ammonium. L'expérience est sans danger. On peut même laisser s'écouler un peu de brome liquide dans le vase. Le nuage blanc n'en sera que plus épais et sortira par le second trou. Ce nuage peut être amassé/récupéré dans un grand flacon adjacent refroidi et la poudre blanche dissoute ensuite dans l'eau. Un dérivé de cette expérience consiste à faire entrer en contact, dans un même flacon, NH_3 et HBr.

- L'expérience suivante est un grand classique de la chimie minérale. Pour la réaliser il faut utiliser soit un ballon de 2,5 L au moins à très large col, soit un ballon de 2 L au moins à 3 ou 5 cols. Il faut commencer par placer des bouchons perforés traversés par quatre tubes en verre dont trois qui s'arrêteront chacun au milieu de la panse du flacon et un quatrième qui s'arrêtera nettement plus bas. Le premier tube sera ensuite relié à un générateur de SO_2 (sulfite de sodium + H_2SO_4). Le second à un générateur de NO (Cuivre + acide nitrique). Quant au troisième, il suffira de le relier à une poire en caoutchouc anti-retour permettant d'insuffler de l'air ou, à défaut, à un mini compresseur (du genre de ceux qu'on utilise pour aérer l'eau des petits aquariums). Le quatrième tube, descendant plus bas que les autres, servira simplement au dégagement des gaz. Avant de commencer l'expérience proprement dite, il faut verser un peu d'eau au fond du ballon et la chauffer légèrement. Prendre garde, évidemment, à ce que l'ouverture inférieure du tube servant au dégagement des gaz soit située nettement au-dessus du niveau atteint par l'eau. On commence en faisant arriver du NO. Quand le ballon devient rouge, on fait ensuite arriver le SO_2. L'atmosphère du ballon redevient incolore. C'est alors qu'il faut insuffler de l'air ordinaire, afin que la panse du ballon se colore à nouveau en rouge. Et ainsi de suite on alterne entre le rouge et l'incolore. Dans ces conditions, on voit progressivement se former des cristaux blancs sur la paroi du ballon. Ce sont les cristaux des chambres de plomb de l'industrie productrice d'acide sulfurique. Le ballon chauffe beaucoup durant toute l'expérience. On arrête celle-ci quand on estime que les parois du ballon sont assez recouvertes de cristaux et on débranche alors l'ensemble des appareils et tuyaux. En mettant en contact les cristaux avec l'eau tout en remuant légèrement le ballon, on peut constater qu'il y a un nouveau dégagement de NO_2 car le ballon redevient rouge à l'intérieur. Lorsque tous les cristaux ont été "nettoyés" de la paroi interne du ballon, on verse le liquide dans un flacon. On mesure son PH au moyen d'un indicateur sur tigette et on y ajoute du chlorure de baryum. Le PH est très acide et il se forme un précipité de sulfate de baryum. La conclusion de ces deux dernières observations est que de l'acide sulfurique s'est formé et s'est dissout dans l'eau. Comme l'expérience nécessite deux générateurs de gaz (SO_2 et NO) qui puissent fournir des gaz pendant plusieurs minutes, il faut prévoir des quantités de réactifs suffisantes et des volumes d'appareils en conséquence. Enfin, si on utilise un mini compresseur au lieu d'une poire, il est bon que celui-ci puisse être aisément actionné au moyen d'un interrupteur à pédale. Cette expérience montre en petit ce qu'il se passe en grand dans les usines où l'on fabrique de l'acide sulfurique, à savoir un des composés essentiels de la chimie moderne. Elle est expliquée dans tous les bons manuels mais rarement réalisée en classe car elle exige une certaine dextérité pour régler les débits de chacun des gaz intervenants. Quelques auteurs ne craignent cependant pas de compliquer encore les choses en ajoutant un cinquième tube par lequel peut pénétrer de la vapeur d'eau, laquelle remplace alors l'eau située au départ dans le ballon. Le rôle de cette vapeur est de "lessiver"

périodiquement les parois du ballon afin d'accumuler au fond de celui-ci davantage d'acide sulfurique. La réalisation de l'expérience étant déjà assez compliquée sans cela, ce dernier perfectionnement est certainement peu souhaitable et, en tout cas, parfaitement inutile d'un point de vue démonstratif et pédagogique.


Illustration 40

- On prend un long tube en verre (plus ou moins un mètre) d'un diamètre d'au moins trois centimètres et on le maintient en position verticale à l'aide d'un statif et d'une pince adéquate. En haut, on place un tampon imbibé d'ammoniaque puis on ferme avec un bouchon. En bas, on place un tampon imbibé de HCl et on ferme également à l'aide d'un bouchon. Longtemps il ne se passe rien parce que HCl est un gaz lourd et NH_3 un gaz léger. Mais si le tube est refroidi extérieurement par des glaçons, il se forme dans celui-ci des courants aériens qui vont brasser les deux gaz, lesquels réagiront alors ensemble en figeant leurs mouvements sous forme de traînées blanches de chlorure d'ammonium (voir illustration 40). On peut également faire l'expérience en tenant le tube en position horizontale et en plaçant au préalable, tout au long, un ruban de papier réactif. La coloration du papier permettra de suivre le déplacement des deux gaz, NH_3 se déplaçant généralement plus rapidement. Enfin, l'expérience peut être conduite en commençant comme précisé au départ, puis en inversant brusquement le tube de manière à placer NH_3 en bas et HCl en haut. Dans ce dernier cas, la rencontre des deux gaz est rapide et bien visible sous forme d'un nuage paraissant tomber en permanence de haut en bas.

- On prend une ampoule à gaz possédant un robinet à chacune de ses extrémités. On y fait passer un peu de NO qui, au contact de l'air se trouvant dans l'ampoule, donne un mélange gazeux rouge. On place cette ampoule dans le surgélateur. Au bout de quelques minutes, sa couleur est devenue moins rouge. Il suffit cependant de la tenir en main pour qu'elle rougisse à nouveau. Cela parce qu'en fonction de la température, c'est le gaz incolore plutôt que le gaz coloré qui prédomine dans le mélange.

- Dans un appareil à hydrogène, faire couler une solution de H_2SO_3. Bientôt, il en sort du H_2S repérable avec un papier filtre trempé d'acétate de plomb qui noircit.

8. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UN LIQUIDE

8.1. AIR OU OXYGENE :

- Pour montrer que l'air contient toujours une petite quantité de CO_2, on utilise un petit compresseur permettant de faire barboter de l'air dans un flacon d'eau de baryte. Assez rapidement s'y forme le précipité caractéristique de carbonate.

- Dans de l'acide sulfureux frais (obtenu par barbotage de SO_2 dans de l'eau préalablement bouillie et laissée à refroidir dans une bouteille remplie à ras bord et bien bouchée) on dilue un peu de $BaCl_2$ puis on fait passer un courant d'air. On obtient un précipité blanc par H_2SO_4 qui s'est formé. Si on fait durer l'expérience un long moment, on peut constater la disparition totale de l'odeur caractéristique du SO_2 et de H_2SO_3 ainsi que les propriétés décolorantes de ces derniers. Le H_2SO_4 produit reste cependant à faible concentration.

- Placer un flacon à laver les gaz dans un récipient en PVC juste un peu plus large que lui. Mettre une bonne quantité d'ammoniaque à forte concentration dans ce laveur et y faire passer aussitôt un fort courant d'air. La température va baisser. Dans certains cas un peu d'eau qu'on aura placée entre le laveur et le flacon PVC gèlera. Si la quantité d'eau est trop importante, l'abaissement de température sera mis en évidence par un thermomètre. Si l'expérience est faite à sec, sans eau, on voit de la buée se déposer sur le flacon laveur.

- Dans une solution de chlorure ou sulfate ferreux, on ajoute une solution de NaOH. On obtient un précipité vert-blanc. Si on fait barboter de l'air, le précipité rougit. Si, auparavant, on avait fait barboter de l'air dans la solution, le précipité aurait été rouge-brun.

- Dans une éprouvette large et solide, on verse un fond de CS_2 puis on place par-dessus une fine couche d'eau. Ensuite, par un tube descendant à travers un bouchon à deux trous, on fait arriver de l'air juste au-dessus de l'eau. On peut également utiliser le classique flacon laveur de drechsel en veillant à ce que l'ouverture du tube par lequel arrive l'air soit située juste au-dessus de la couche d'eau. Peu à peu, le froid engendre l'apparition de glace. L'air s'échappe, avec les vapeurs de CS_2, par un second tuyau relié à une prise d'air. Attention aux flammes éventuelles car ces vapeurs sont explosives.

- On fait barboter longuement de l'air dans une solution aqueuse concentrée de phénol à laquelle on a ajouté un peu d'ammoniaque. Très lentement, la liqueur se colore en bleu. Souvent, il faut laisser reposer une nuit avant de pouvoir admirer cette belle couleur causée par de la phénocyanine.

- Placer des morceaux de cuivre dans un tube où ils seront entièrement recouverts d'une solution d'ammoniaque concentrée et y faire arriver, par-dessous et pendant une demie journée, un courant d'air constant qui pourra être obtenu au moyen d'une pompe pour aquarium. Le liquide bleuira progressivement pour finir par être d'un beau bleu profond. Il se sera transformé en ce qu'on appelle la

“liqueur de Schweitzer” qui a la réputation de dissoudre le coton, le lin et la cellulose. En pratique, l’action de ce liquide sur ces substances est peu concluante et ne devra donc jamais être envisagée dans une classe (Voir au chapitre 11.6.2. ce qui est dit à propos de l’*eau céleste* en tant que sel de cuivre).

- On prépare une solution d’acide pyrogallique dans l’eau et on y fait barboter O_2. La coloration devient brune. Si on avait ajouté au préalable un peu d’une base, la coloration aurait viré franchement au noir. Réaction identique mais un peu plus lente avec l’air. On a préconisé jadis une analyse simplifiée de l’air en utilisant cette méthode. Pour ce faire, on peut réaliser l’expérience dans une longue éprouvette bouchée remplie partiellement d’acide pyrogallique et placée, si possible, un long moment sur un secoueur mécanique. Au final, on ouvre l’éprouvette sur une cuve à eau en la maintenant verticalement et on mesure le volume de gaz qui a réagi grâce à la montée d’eau dans l’éprouvette.

- Dans un ballon de 200 ml rempli d’eau largement au-dessus du niveau médian, on place quelques petits morceaux de phosphore jaune et on chauffe jusqu’à ce que ce dernier se liquéfie. Alors, par un tuyau se terminant par un col de cygne, on fait arriver dans le ballon, proche du phosphore, des jets d’air ou, mieux, d’oxygène. Le phosphore réagit vivement, surtout avec l’oxygène pur. Des flammes brèves sont visibles. L’opération, bien que spectaculaire, est sans danger si la couche d’eau est suffisante.

- On prépare trois flacons de type drechsel. Dans le premier on place de l’eau de baryte et on le relie au second où l’on place une solution d’acide tannique. Ce second flacon est enfin relié à un troisième, contenant lui aussi de l’eau de baryte. On fait passer de l’air dans le premier flacon. Le gaz carbonique qu’il contient réagit avec l’eau de baryte pour former un léger précipité. Or, on observe qu’un précipité plus abondant se produit dans le dernier flacon contenant également de l’eau de baryte. Et ce, parce que la solution aqueuse de tannin réagit avec l’oxygène de l’air pour former du gaz carbonique et de l’acide gallique qui, si on prolongeait l’expérience, troublerait la solution qu’on a soin de ne pas faire trop concentrée au départ. L’expérience peut être davantage pédagogique si on place deux ou trois flacons d’eau de baryte avant le flacon de solution de tannin, car on peut alors observer que le second et troisième flacon d’eau de baryte ne se troublent pas, le CO_2 ayant déjà réagi dans le premier.

DISSOLUTIONS GAZEUSES DIVERSES

Dans de nombreux cas, on peut remplacer le barbotage d’un gaz dans un liquide par la réaction entre ce liquide et une solution aqueuse du gaz. Ainsi en est-il pour Cl_2, $Br2_2$, SO_2 et H_2S par exemple.

Préparer de l’eau de brome est très simple : dans une bouteille brune fermant bien on verse un peu de brome et on couvre avec une quantité d’eau nettement plus importante. On agite et on laisse reposer. Un contact prolongé entre les deux substances est recommandé.

Pour préparer de l’eau de chlore, on fait passer à refus du chlore dans un flacon d’eau bouillie plongé dans un bain eau-glace, puis on bouche à l’aide d’un bouchon bien hermétique et on place au frais dans une armoire où ne pénètre pas la lumière. L’eau de chlore peut se conserver ainsi un mois ou davantage. Si on doit en prélever pour une expérience et qu’on désire conserver le reste, il est prudent d’envoyer un jet de CO_2 dans la bouteille avant de la refermer.

On peut préparer et conserver de la même manière une dissolution de H_2S ou de SO_2. La solution aqueuse de SO_2 est généralement considérée comme de l’acide sulfureux en solution.

8.2. Cl_2 et Br_2

- Tremper une baguette de verre dans une solution d’hydroxyde de sodium, laisser s’écouler la dernière goutte, puis la passer dans des vapeurs de brome. Enfin, placer cette tige dans une éprouvette où l’on a mis de l’eau d’aniline. Aussitôt, on obtient une coloration de jaune à orange en fonction de la quantité d’hypobromite de sodium qui s’est formée.

- Faire barboter Br_2 dans une solution de NaOH en entraînant ses vapeurs par un fort courant d’air obtenu au moyen d’une pompe d’aquarium. Plus facilement, verser des vapeurs de Br_2 dans un grand flacon contenant, dans son fond, un peu de solution NaOH. On verse ensuite une goutte d’aniline dans la

solution. Un précipité jaune apparaît avant de devenir rouge puis enfin brun.

- Au moyen d'une pompe d'aquarium on fait passer un courant d'air dans un flacon de brome afin qu'il emporte avec lui des vapeurs de brome qui iront ensuite barboter dans de la fluoréscine en solution basique d'une belle couleur fluorescente vert-jaune. La solution devient rosée car il se forme de la tetrabromofluoréscine, à savoir de l'éosine rose !

- On prépare une solution d'hydroxyde de potassium dans l'alcool éthylique. On la place dans un vase cylindrique posé sur agitateur magnétique. On y fait couler du brome, goutte à goutte, en agitant continuellement. Le liquide s'échauffe tandis qu'un dépôt blanc apparaît. On continue jusqu'à ce que le liquide, surnageant au-dessus du dépôt, devienne jaune. On laisse décanter. Un liquide jaune ayant une odeur agréable se sépare du dépôt blanc, lequel, dissout dans l'eau, formera à son tour un liquide jaune.

- Dans une solution de phosphore jaune dans le sulfure de carbone refroidie et agitée grâce à un agitateur magnétique, on fait couler goutte à goutte du brome. Le liquide s'opacifie peu à peu puis se clarifie. C'est devenu du tribromure de phosphore fumant en solution dans CS_2. Si on continue à ajouter du brome, on finit par obtenir un pentabromure de phosphore qui se dépose car il est peu soluble dans CS_2. Tout au long du processus, il y a dégagement de fumées toxiques. Prévoir, en conséquence, une forte aération..

- Si on fait arriver du chlore dans une solution d'acide bromhydrique, du brome est mis en liberté. L'expérience peut également être réalisée en mettant en contact les deux gaz dans un même flacon qui se teinte alors de vapeurs rouges.

- Si on refroidit à un peu moins de 0° l'eau dans laquelle on fait barboter Cl_2 il y a formation de cristaux jaunes d'hydrate de chlore. Cette expérience n'est pas très démonstrative car des cristaux d'eau et d'hydrate de chlore sont entremêlés, formant au final une masse compacte où on ne peut guère distinguer que des zones incolores et d'autres d'un jaune verdâtre. Une expérience semblable peut être réalisée avec de l'eau de brome. Si, à l'inverse, on place de l'eau de chlore au soleil, des bulles d'O_2 se dégagent et il se forme HCl.

- Si on fait barboter du chlore dans une solution de H_2S ou si l'on fait barboter du H_2S dans de l'eau de chlore, on obtient un précipité de soufre colloïdal reconnaissable à son aspect laiteux.

- Si on fait barboter du chlore dans une solution aqueuse de sulfure de sodium (Na_2S), progressivement on voit apparaître un peu de soufre à la surface de la solution. Puis, après un long moment, la solution perd sa limpidité et devient d'un seul coup laiteuse par formation d'une quantité importante de soufre.

- Faire passer du chlore bien lavé à l'eau dans un drechsel ou un tube en U dans lequel on a mis du brome liquide. Le gaz qui s'échappe est ensuite conduit dans une spirale fortement réfrigérée. Ce gaz est jaune rougeâtre, bien moins coloré en rouge que le brome. Récolté dans de l'eau à une température inférieure à 10° il donne un liquide jaune qui réagit avec une solution de NaOH pour donner un mélange de chlorure et de bromate incolore. L'expérience est complexe car il faut à la fois refroidir le drechsel par un mélange eau/glace et refroidir la spirale par un mélange glace/sel. Le chlorure de brome qui se forme se décompose en effet déjà à 10°.

- Faire barboter Cl_2 dans de l'eau de brome. Le liquide, rougeâtre au départ, finit par devenir jaune. En fonction des conditions expérimentales, il se forme soit de l'acide bromique $HBrO_3$, soit du chlorure de brome (soluble dans l'eau) et un bromate. En revanche, si on verse de l'eau de chlore dans de l'eau de brome, on n'obtient généralement qu'un précipité de soufre colloïdal.

- Dans de l'eau d'iode brune on fait passer Cl_2. Il y a décoloration et formation d'acide iodique et de HCl reconnaissables au PH. On fait la même expérience avec de l'iode dilué dans l'eau avec addition de KI, ce qui permet d'augmenter la quantité d'iode en solution. Lorsque le chlore passe dans cette solution, cette dernière commence par noircir puis la masse noire se condense en une masse plus compacte tandis que le liquide devient de plus en plus transparent. On verse une partie de ce liquide dans une éprouvette et on y ajoute peu à peu du H_2SO_4 concentré. Le liquide se colore en jaune par apparition de trichlorure d'iode. Si, sur la masse noire, on verse du chloroforme, on constate, à la coloration mauve caractéristique qu'il produit, qu'elle est constituée d'iode pur.

- Si la réaction du chlore sur le brome et l'iode est sans aucun danger, celle du chlore sur l'ammoniac est, en revanche, très dangereuse. En effet, dans certaines conditions, il peut se former du chlorure d'azote

extrêmement instable et explosif. Pour éviter la chose, il faut toujours maintenir l'ammoniac en grand excès. Idéalement, on fait donc barboter lentement du chlore dans une quantité minimale de 100 ml d'ammoniaque très concentrée. Il se forme aussitôt d'épais nuages blancs de chlorure d'ammonium. Il convient de stopper l'expérience après très peu de temps, ce qui, de toute manière, s'impose étant donné l'abondance et la toxicité des nuages émis. Une autre manière de procéder, sans aucun danger, est celle-ci : on verse de l'eau de chlore dans un verre à pied et on place ce dernier à proximité d'un flacon préalablement remplit d'ammoniaque concentrée. On voit immédiatement se former un nuage blanc de chlorure d'ammonium. Une dernière manière de procéder consiste à mélanger les solutions aqueuses des deux gaz. Elle est expliquée au chapitre 11.6.1. du présent ouvrage.

- Faire barboter Cl_2 dans de l'eau oxygénée. On constate un fort dégagement d'O_2 (que l'on peut vérifier au bout de l'appareillage à l'aide d'un bout de bois ne présentant plus qu'un point d'ignition). Le PH révèle au final une forte acidification du liquide causée par la formation de HCl.

- On fait barboter du chlore (lavé préalablement à l'eau) dans un flacon cylindrique de type drechsel où l'on a placé un mélange d'eau oxygénée à 100 vol avec une solution de NaOH. A la lumière du jour, on distingue bientôt des lueurs rougeâtres, nettement plus visibles dans l'obscurité sous forme de "bulles enflammées" (voir illustration 41). Cette réaction de chimioluminescence n'est autre que l'expérience dite de Mallet (chimiste Français) et est causée par la formation de ce qui est désormais appelé l'oxygène singulet.

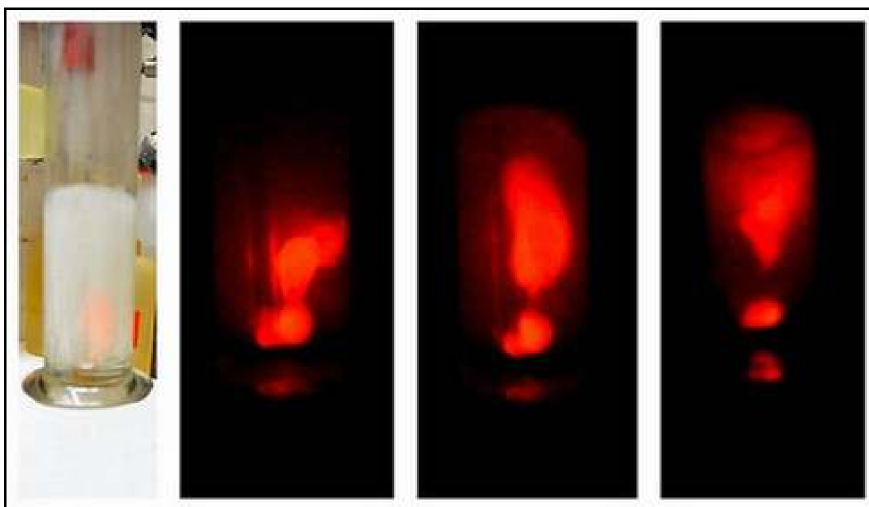


Illustration 41

- Faire barboter Cl_2 dans une solution de SO_2. Il se forme HCl et H_2SO_4 qui peuvent être mis en évidence par le nitrate d'argent et le chlorure de baryum. L'expérience peut également être réalisée en mélangeant une solution de SO_2 (H_2SO_3) avec de l'eau de chlore.

- Dans un flacon rempli d'acide acétique, faire passer à la fois SO_2 et Cl_2. Il se forme du chlorure de sulfuryle et de l'acide monochloroacétique (liquide fumant à l'air). Si dans ce liquide on ajoute de l'eau, on obtient du H_2SO_4.

- Faire barboter du Cl_2 dans de l'acide bromhydrique ou de l'acide iodhydrique. Selon le cas, du brome ou de l'iode se forment, identifiables immédiatement par la couleur que prend un peu de chloroforme ajouté dans le flacon après la fin de la réaction.

- Faire barboter Cl_2 dans de l'eau où a été mis en suspension de l'oxyde (ou de l'hydroxyde) de magnésium. Le liquide verdit. Il se forme de l'hypochlorite de magnésium, une substance très décolorante. Cette solution ne se conserve pas car elle se transforme rapidement en solution de chlorure et chlorate de magnésium. Si, lorsqu'elle vient d'être préparée, on y ajoute HCl, le Cl_2 se dégage.

- Faire barboter Cl_2 dans une solution de chlorure de manganèse maintenue à -5°. Il se forme un précipité jaune à brun, selon la concentration de la solution. Ce précipité ne se forme parfois qu'un bon moment après qu'a commencé le barbotage.

- Dans un vase chauffé au bain marie à +/- 35°, on met du MnO_2 en suspension dans une solution de NaOH moyenne et on fait barboter Cl_2. Quand une mousse commence à se produire (attention, ne pas trop remplir le vase !) on arrête et on filtre ou laisse décanter. On observe alors une coloration qui dénote la formation de permanganate mauve.

- On fait barboter Cl_2 dans une solution aqueuse concentrée de sulfate de cuivre. On arrête après quelques minutes, la solution paraissant généralement inchangée. Néanmoins, abandonnée à elle-même, elle prend peu à peu une teinte d'un vert profond signalant la formation d'un chlorure de cuivre.

- On fait barboter du chlore dans un flacon où l'on a mis de l'eau et, par rapport à celle-ci, une bonne quantité de peroxyde de baryum. Le gaz qui se dégage rallume une allumette présentant un point d'ignition, signe qu'il s'agit d'oxygène.

- On fait barboter du chlore dans une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium. Aussitôt, du soufre précipite.

- On fait barboter du Cl_2 dans une solution de cyanure de Na. On observe une coloration jaune puis rouge puis de plus en plus noire tandis que le liquide s'échauffe. A la fin : obtention d'un liquide pesant, noir et visqueux qui est du paracyanogène. Bien aérer et ne pas respirer car très toxique.

- Dans une solution de +/- 30 ml de sulfate de nickel, on verse peu à peu une solution aqueuse fraîche de cyanure de sodium. Le précipité qui apparaît se dilue bientôt dans un excès de ce réactif et le liquide qui contient alors un cyanure double de nickel et de potassium prend désormais une belle couleur jaune. C'est dans ce liquide qu'on fait ensuite barboter une bonne quantité de chlore. Dans un premier temps, le liquide devient un peu plus foncé puis un anneau brun apparaît tout autour du flacon au niveau de la surface. Enfin, le liquide perd complètement sa limpidité et un précipité gris apparaît.

- On fait barboter Cl_2 dans une solution concentrée de ferrocyanure de potassium. De jaune elle passe au jaune-verdâtre puis fonce de plus en plus jusqu'à paraître noire. Par écoulement, on peut observer qu'elle est brune. Il s'est formé du ferricyanure. On vérifie par la réaction qu'il donne avec $FeSO_4$.

- On fait barboter Cl_2 dans une solution bouillante et pas très concentrée de ferricyanure de potassium. Il se forme un précipité vert qui, après repos et décantation, laisse un liquide vert de composition complexe.

- Faire barboter Cl_2 dans une solution de KI. Selon la concentration en KI et la vitesse à laquelle Cl_2 arrive, il peut y avoir d'abord plusieurs changements de couleur (vert, jaune puis noir). Quand la couleur devient noire, I_2 précipite. On continue à faire passer Cl_2 et I_2 est alors attaqué : il se forme peu à peu une solution jaune qui contient une combinaison de trichlorure d'iode avec du chlorure de potassium.

- Préparer un précipité de chlorure de plomb blanc par mélange d'une solution d'acétate de plomb et de HCl. On le lave abondamment, on en fait dissoudre une partie dans HCl concentré puis on y fait barboter Cl_2. On obtient ainsi une solution de $PbCl_4$ jaune. Si on place le précipité de chlorure de Pb dans de l'eau avec du sel et qu'on y fait barboter Cl_2, on obtient de même une solution jaune d'un chlorure double $PbCl_4$ + NaCl. Ce liquide a la propriété d'attaquer divers métaux (Al, Fe...,), de décolorer l'indigo et de réagir avec les sulfure alcalins. On peut encore placer le précipité du départ dans une solution de $CaCl_2$ et y faire barboter Cl_2. Dans ces conditions, on obtient encore une solution jaune de tétrachlorure de Pb. Si le précipité de chlorure de plomb du départ est placé avec un excès de chlorure alcalin dans un récipient où l'on fait barboter du Cl_2 lui-même en excès, on obtient un liquide brunâtre qui devient transparent si on le mélange avec NaOH ou qui laisse déposer un précipité brun si on le mélange avec un peu de NH_4OH.

- Préparer un précipité de carbonate de plomb par mélange d'une solutions d'acétate de Pb avec une solution de carbonate de sodium. Y faire barboter Cl_2. Le liquide se colore en brun-rouge

- Préparer un précipité d'hydroxyde ferrique par ammoniaque + $FeCl_3$. Laver ce précipité pour qu'il ne contienne plus de NH_4OH. Le mettre dans une solution concentrée de KOH et faire barboter Cl_2. Il se produit un dégagement d'oxygène et un composé instable : le ferrate de K noir ou “vieux vin” qui, si on le fait dissoudre dans H_2O, donne une solution rouge. Si ce ferrate est ajouté à un acide, O_2 se dégage et on retrouve l'hydroxyde primitif.

- Un ballon de 250 ml est placé dans un bain marie aqueux. Il est rempli au tiers d'eau et contient quelques morceaux de phosphore jaune. On chauffe le bain marie jusqu'à ce que le phosphore se liquéfie et on fait barboter Cl_2. Peu à peu, le phosphore disparaît. Au refroidissement, si tout le phosphore a disparu, on constate la présence de H_3PO_4. Si tout le phosphore n'avait pas disparu, on aurait un mélange contenant divers acides dérivés du phosphore.

- On verse de l'eau de chlore sur du phosphore rouge et on agite. On laisse agir cinq bonnes minutes puis on chauffe légèrement pour chasser le chlore restant. Le liquide est devenu acide par formation d'acide chlorhydrique et phosphorique.

- On prend un ballon à trois cols dans lequel on met de l'eau jusqu'au tiers. Au moyen de tubes en verre courbés, on fait arriver Cl_2 par le premier col et SO_2 par le second, de telle manière que les deux gaz se rencontrent sous l'eau. On peut utiliser un agitateur magnétique pour faciliter la combinaison des deux gaz. Le troisième col du ballon permet l'évacuation. Afin de bien doser l'arrivée des gaz, on peut les préparer en milieu liquide (Cl_2 obtenu avec eau de javel + HCl) et utiliser pour chacun un agitateur magnétique. Le liquide du ballon tricol va s'échauffer et des vapeurs blanches vont apparaître. On recueille ensuite le liquide du tricol et on le teste au moyen de chlorure de baryum et de nitrate d'argent qui, chacun, donneront un précipité. Il s'est en effet formé de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique.

- Faire passer Cl_2 bien sec dans CS_2 additionné d'un peu d'iode. L'iode mauve disparaît et le liquide devient jaune terre de sienne d'une odeur irritante et suffocante : il s'est formé du tétrachlorure de carbone et du protochlorure de soufre S_2Cl_2 qui forment ensemble du tétrachlorosulfure de carbone d'une odeur horrible.

- Faire passer Cl_2 dans un mélange de CS_2 + H_2O fortement agité par un agitateur mécanique à pales afin de le rendre plus ou moins homogène. On obtient un liquide jaune citron à odeur suffocante qui est une solution d'un chlorure acide de l'acide méthylsulfurique. On peut tenter de le faire cristalliser à une chaleur douce dans un cristallisoir.

- Faire barboter Cl_2 dans CS_2 où l'on a mis très peu de chlorure ferrique anhydre. On obtient du tétrachlorure de carbone CCl_4.

- Faire barboter du chlore dans un drechsel où l'on a mis un peu de platine dans une solution de HCl. Progressivement, le liquide jaunit et de minuscules bulles se dégagent du platine. Après quelques minutes, on laisse reposer. La solution prend alors peu à peu une couleur jaune verdâtre tandis que le platine disparaît complètement. Ce liquide est ensuite porté à ébullition pour en chasser le chlore. Il continue néanmoins encore à fumer par la suite s'il est chauffé dans une atmosphère humide. Il s'agit d'une solution impure d'acide chloroplatinique.

- Faire passer Cl_2 dans de l'acide formique puis faire passer le gaz qui s'échappe dans de l'eau de chaux. Cette dernière se trouble et dans le premier flacon on peut constater la formation de HCl.

- On fait barboter du Cl_2 dans une solution aqueuse de tannin. Celle-ci se colore en brun.

- On fait passer du chlore dans une solution concentrée d'urée et on dirige ensuite vers un flacon contenant de l'eau de baryte. On voit bientôt celle-ci se troubler, l'urée se décomposant en CO_2 et en azote.

- On fait passer Cl_2 dans de l'acide acétique à 100° contenant un peu d'iode. On observe que le liquide, d'abord mauve, devient jaune foncé puis, lorsqu'il refroidit, jaune or. Ce liquide acide est généralement constitué d'un mélange d'acide mono (monochloroacétique), bi ou trichloré. Les différents auteurs varient beaucoup sur le descriptif de cette expérience. Certains disent qu'elle doit être réalisée en plein soleil, d'autres substituent du soufre à l'iode et certains, même, n'indiquent pas que l'acide doit être chauffé. En fait, ce sont les conditions de durée, de température et d'éclairage qui font que l'un des acides obtenus domine par rapport aux autres. Bien que le liquide jaune final sente fortement le chlore, il ne décolore pas les tigettes destinées à mesurer le PH, lesquelles indiquent déjà un PH très acide avant même de toucher la surface du liquide. Par distillation, en ne recueillant que ce qui passe vers 185°, on peut obtenir de l'acide monochloroacétique très corrosif

- Par déplacement d'air, on remplit de chlore un grand flacon qui est ensuite placé en plein soleil, un verre de montre assurant sa fermeture. On soulève le verre de montre, verse rapidement quelques gouttes

d'éther et remet aussitôt le verre de montre en place. Dans les secondes qui suivent, une flamme apparaît de haut en bas dans le flacon qui se couvre alors d'une poussière de carbone. En même temps se forme du HCl. La combustion provoque un souffle qui soulève le verre de montre et produit un son particulier (voir illustration 42).


Illustration 42

- Faire barboter longtemps Cl_2 dans de l'éther maintenu dans un bain marie à 30°. Par une tubulure latérale, allant directement à un réfrigérant, on recueille un liquide jaune qui, mélangé ensuite à l'eau, se sépare en un liquide transparent et un autre orange-jaune. C'est de l'éther tétrachloré qui s'évapore assez rapidement. On peut également faire arriver le chlore dans un flacon où l'on a placé de l'éther et de l'eau. On obtient alors divers dérivés chlorés et de l'acide acétique. Ces expériences doivent nécessairement être faites en lumière atténuée, la réaction entre le chlore et l'éther en pleine lumière ou, pire, au soleil, étant très vive comme montré ci-dessus.

- On place à l'ombre un flacon de deux litres rempli de chlore et bouché par un verre de montre. On y fait ensuite couler quelques gouttes de benzène. Il ne se passe rien. Si on déplace le flacon en plein soleil, aussitôt un nuage blanc apparaît dedans. A l'ouverture, on note principalement une odeur d'insecticide ; c'est celle du lindane, un neurotoxique dont le nom scientifique est gamma-hexachlorocyclohexane. On peut le récolter à l'aide d'un peu d'eau qu'on fait passer sur les parois du flacon. Un indicateur Ph et un papier humidifié au nitrate d'argent montre qu'il s'est également produit du HCl. La même réaction peut être obtenue si on enflamme un ruban de magnésium devant le flacon maintenu à l'ombre. Cette dernière propriété peut être utilisée pour réaliser l'expérience en classe en lumière tamisée ou un jour où le ciel est particulièrement couvert. Le chlore et le benzène peuvent s'unir d'autres manières pour former différentes combinaisons (mono, di, tri, tétra, penta ou hexaclorobenzene). Tout dépend des conditions (composants, température, pression, luminosité, durée...) dans lesquelles l'expérience se déroule. Par exemple on peut faire arriver du chlore, à froid, dans du benzène contenant une trace d'iode pour obtenir du monochlorobenzène ou obtenir de l'hexachlorobenzène (chlorure de Julin) en faisant arriver le même gaz dans du benzène maintenu à 80° et contenant du chlorure d'aluminium ou du chlorure ferrique jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de HCl.

- Par déplacement d'air, on remplit de chlore un grand flacon qu'on ferme à l'aide d'un simple verre de montre. On y fait ensuite couler quelques gouttes d'acétate d'éthyle puis on braque sur le flacon le faisceau d'une lampe UV (on peut également placer le flacon en plein soleil). Après un moment, une épaisse fumée blanche envahit le flacon.

- On fait barboter Cl_2 dans un flacon où l'on a fait dissoudre des boules de naphtaline dans du chlorure de carbone. Le liquide se colore en jaune et il s'échappe une fumée blanche. Il y a formation de tétrachlorure de naphtalène.

- On liquéfie de la paraffine dans un bain marie et, ensuite, on y fait passer Cl_2. Le gaz qui s'échappe va barboter dans un peu d'eau (prévoir un tube de barbotage à ampoule de sécurité pour éviter les reflux éventuels d'eau dans la paraffine chaude). L'eau devient acide et réagit au nitrate d'argent car il s'est formé du HCl.

- On fait barboter du chlore dans de l'alcool amylique. Il y a d'abord jaunissement puis le liquide redevient incolore. Un échauffement net est constaté. Il s'est formé du chlorure d'amyle et de l'acide chlorhydrique.

- On fait barboter du chlore dans une solution de glycérine. En utilisant, pour cela, du bleu de bromothymol, du vert de bromocrésol ou du violet de gentiane qui vireront au jaune, on peut constater que le liquide est devenu acide. Il faut avoir recours à ces colorants parce que l'usage de papiers indicateurs est rarement possible du fait que le chlore qui reste en dilution dans l'eau décolore ces papiers. Il s'est formé, entre autres choses, de l'acide chlorhydrique et de l'acide glycérique.

- Faire barboter longtemps du chlore bien desséché dans de l'alcool absolu maintenu dans un bain eau/glace. L'alcool commence d'abord par se colorer en jaune verdâtre. Puis, au bout d'un long moment, le liquide redevient complètement incolore. A ce moment-là, on peut arrêter l'expérience. Le liquide se révèle fumant à l'air et d'un PH acide. Il s'est formé du chloral impur car mêlé entre autres choses, d'acide chlorhydrique. L'odeur particulière du chloral, légèrement lacrymogène, est typique.

- Si on fait barboter Cl_2 dans une solution d'acide pyrogallique, on obtient immédiatement une coloration noire et il se forme du HCl. L'expérience peut être faite plus simplement entre de l'eau de chlore et l'acide en solution.

- On place un mélange d'acétone avec un peu d'alcool méthylique dans un flacon de type drechsel et on y fait passer du chlore préalablement lavé dans un peu d'eau contenue dans un autre drechsel. Au départ il se forme une légère fumée blanche, puis la réaction continue, sans coloration particulière du liquide. Après quelques minutes, on arrête le barbotage, on démonte l'appareillage et on verse un peu du liquide où a barboté le chlore dans une éprouvette ou un petit ballon. Par-dessus, on verse alors une petite quantité d'une solution moyenne d'hydroxyde de potassium et on agite. Il y a encore formation d'une vapeur blanche et le liquide devient rose. En ajoutant davantage de solution hydroxyde et en agitant encore, la couleur vire progressivement au lilas. On laisse ensuite reposer. A partir de ce moment-là, la couleur du liquide change progressivement pour devenir jaune or. Ces réactions colorées sont engendrées par la monochloroacétone qui s'est formée dans le drechsel. Avant de commencer l'expérience, il est utile de mettre un peu de carbonate de calcium (morceaux de marbre) dans le drechsel afin de neutraliser l'acide chlorhydrique qui s'y forme. Certains auteurs préconisent d'élever la température du flacon réacteur drechsel à 60° en le plaçant dans un bain marie. Mais il ne m'est pas apparu que ce soit une chose nécessaire.

- On fait passer du chlore desséché par H_2SO_4 dans un flacon où on a mis du toluène ainsi qu'une trace d'iode. Le liquide, maintenu froid, jaunit fortement. Débrancher l'appareil et agiter ce liquide jaune à l'air libre en tenant le flacon à l'aide d'une pince. Le liquide peut dégazer subitement en projetant alors un important nuage qu'il ne faut surtout pas respirer. Le liquide redevient alors clair. Il a une odeur d'insecticide. Cette expérience est fortement influencée par la température et le degré de lumière. Mieux vaut procéder à température modérée et en lumière assez faible. De toute manière, le flacon contiendra généralement plusieurs types de composés. Pour obtenir le chlorure de benzyle seul, il faut procéder au soleil, maintenir le flacon réacteur à +/- 120° et le coiffer d'un réfrigérant à reflux. Il faut ensuite distiller et ne recueillir que ce qui passe entre170 et 185°.

- On peut faire arriver du chlore dans un grand vase où l'on a mis quelques gouttes de térébenthine, ce qui produit de fortes fumées noires de carbone ; mais il est plus facile de faire l'inverse en laissant tomber un morceau de papier filtre imprégné de térébenthine dans un vase bien rempli de chlore par déplacement d'air.

- Par le premier col d'un ballon tricol, on fait barboter du chlore dans de l'anhydride acétique porté à ébullition (un thermomètre est fixé dans le second col). Les vapeurs de chlorure d'acétyle qui se dégagent par le troisième col sont énergiquement refroidies tandis que les gaz en surplus sont évacués. Le liquide du ballon devient d'abord verdâtre puis redevient peu à peu incolore, le chlorure d'acétyle emportant avec lui le chlore. Ce dernier, se diluant bien mieux dans le chlorure d'acétyle que dans l'eau, colore le distillat en vert prononcé. Ce liquide répand des vapeurs particulièrement irritantes pour les yeux et les poumons. Attention : on l'oublie souvent, mais le mélange anhydride acétique/eau est de nature explosive. Il en est de même avec celui du chlorure d'acétyle et de l'eau qui provoque, quant à lui, un abondant dégagement instantané de HCl. Il ne faut donc jamais jeter ces produits dans un évier ou vider de l'eau sur eux.

8.2.1. LES CHLORURES DECOLORANTS ET L'ACIDE HYPOCHLOREUX

C'est Berthollet qui étudia le premier les propriétés décolorantes de l'hypochlorite de potassium. La "lessive de Berthollet" composée à la fois d'hypochlorite de potassium et de chlorure de potassium, fut bientôt nommée "eau de javel" parce qu'elle fut d'abord fabriquée industriellement dans le village de Javel, près de Paris. Par la suite, vers 1820, le pharmacien Labarraque étudia les propriétés désinfectantes de l'hypochlorite de sodium, ce qui donna naissance à "l'eau de Labarraque." Ces appellations furent maintenues jusqu'en 1900 au moins. Plus tard, on changea le procédé de fabrication de l'eau de javel en remplaçant l'hypochlorite de potassium par de l'hypochlorite de sodium. C'est pourquoi, dans les chapitres traitant des chlorures décolorants, on trouve dans les ouvrages de chimie des compositions complètement différentes pour l'eau de javel en fonction de la date à laquelle ils furent écrits et publiés. C'est un point d'histoire qui semble hélas peu préoccuper les auteurs de manuels...

Les expériences visant à préparer des chlorures décolorants ne sont jamais pleinement démonstratives, les résultats dépendant beaucoup de la durée, des densités de solution etc. Au final, on obtient souvent des mélanges décolorants. Néanmoins, voici cependant une série d'expériences qui

peuvent être assez aisément réalisées...

On fait passer un courant de chlore dans :
1°) une solution concentrée de KOH ou NaOH chauffée au bain marie à 50-60°. Il se forme un chlorure et un chlorate. Ce dernier étant moins soluble, il se précipite après refroidissement.
2°) une solution étendue de KOH ou NaOH refroidie dans la glace. Il y a formation d'eau de javel ou de Labarraque.
Les résultats de ces expériences restent cependant aléatoires puisque l'on obtient souvent, ainsi, des mélanges. Pour mettre en évidence la formation des produits décolorants, on peut chauffer brièvement pour chasser le chlore puis faire réagir sur de l'encre diluée et, éventuellement, du nitrate d'argent (mise en évidence des chlorures).

Autres expériences :

- Faire arriver beaucoup de Cl_2 par un tube large dans un flacon contenant une solution de carbonate de sodium maintenue dans la glace et l'obscurité. Le liquide devient jaune car il se forme un mélange d'acide hypochloreux ainsi que de chlorure, chlorate et hypochlorite de sodium. On arrête quand un échantillon ne donne plus de précipité avec le chlorure de baryum, signe qu'il n'y a plus de carbonate alcalin. L'ensemble forme un liquide très décolorant. La même expérience peut être réalisée en utilisant du carbonate de potassium en lieu et place du carbonate de sodium. Dans ce cas, le chlorate, peu soluble, se dépose immédiatement ou après refroidissement si on n'a pas maintenu le flacon à basse température.

- On fait barboter du chlore dans un lait de chaux maintenu dans un bain d'eau glacée. Peu à peu, la chaux disparaît. Si on arrête l'expérience avant sa disparition complète, on obtient, théoriquement, de l'hypochlorite de calcium $Ca(ClO)_2$ mais, pratiquement, cette substance est toujours mélangée de chlorure de calcium. Si on continue à faire barboter Cl_2, il se forme alors uniquement du chlorate de calcium, surtout si on évite que la température s'élève. Si, dans ce liquide, on verse une solution de chlorure de potassium, il y a double décomposition et du chlorate de potassium se précipite.

DIFFERENCE ENTRE HYPOCHLORITE DE CALCIUM ET CHLORURE DE CHAUX

Même s'ils sont très proches l'un de l'autre, il est important de ne pas confondre le mélange d'hypochlorite de calcium et de chlorure de calcium dont il vient d'être question avec la substance poudreuse blanche appelée chlorure de chaux et qui est un mélange d'hypochlorite et de chlorure obtenu à sec en faisant passer du chlore sur de la chaux éteinte. Cette poudre blanche, beaucoup utilisé jadis pour désinfecter des locaux souillés, a la propriété de dégager peu à peu son chlore et ne peut être conservée longtemps. C'est pourquoi elle n'est pratiquement plus utilisée aujourd'hui et qu'il est donc devenu difficile de s'en procurer. Elle a largement été remplacée par la "javel solide" qui n'est pas autre chose que du dichloroisocyanurate de sodium se présentant souvent sous forme de gros comprimés. A une époque ou la poudre de chlorure de chaux était très commune et pas chère, des chimistes conseillaient de l'utiliser pour se procurer non seulement du chlore, mais également de l'oxygène, selon un principe expliqué ci-dessous.

- On fait barboter Cl_2 dans un lait de chaux contenant beaucoup de chaux. On stoppe la réaction après qu'une partie de la chaux seulement a été transformée et on agite fortement le flacon pour en éliminer tout le chlore. Ensuite, on y verse un peu d'une solution de chlorure de cobalt et on bouchonne à l'aide d'un tube de dégagement d'un diamètre interne de 1 cm courbé à l'horizontale. A une douce chaleur, un dégagement régulier de bulles commence à se produire. En introduisant dans le tube recourbé le bout d'une baguette de bois ne présentant plus qu'un point d'ignition après avoir été éteinte, on peut constater qu'elle se rallume, identifiant ainsi un dégagement d'oxygène.

Cette dernière expérience est très proche d'une autre, que voici :

- Dans une solution de NaOH on verse du chlorure de Cobalt qui forme un précipité rose-bleu. On chauffe à 30° puis on y fait passer Cl_2. Le précipité cobaltique devient noir et il se dégage de l'O_2.

La préparation des chlorures décolorants s'accompagne souvent de l'apparition de chlorates dont celui de potassium que certains chimistes aiment préparer eux-mêmes. Pour ce faire, le mieux est de partir d'un lait de chaux constitué de 30 gr de chaux vive placés dans 150 ml d'eau auquel on ajoute 10 gr de chlorure de potassium. On porte l'ensemble à 60° en utilisant un bain marie et on y fait arriver une grande quantité de chlore jusqu'à l'apparition d'une légère coloration rose. On cesse alors de faire arriver le chlore et on chauffe jusqu'à ce que l'odeur de chlore ne soit plus perçue. On filtre et on fait évaporer dans une capsule jusqu'à apparition d'une croûte en surface. Dès lors, on laisse refroidir lentement. Le chlorate cristallise. On le place sur un papier filtre ou un linge dans un entonnoir et on le lave avec un peu d'eau distillée. Pour purifier davantage, on peut dissoudre à nouveau dans de l'eau chaude et procéder à de nouvelles cristallisations et lavages.

L'acide hypochloreux HClO, qui n'existe qu'en solution, peut également être considéré comme faisant partie des chlorures décolorants. C'est un acide faible, mais très oxydant. Il dégage son Cl_2 s'il est additionné de HCl, il transforme le sulfure de plomb noir en sulfate ou une solution de H_2S en acide sulfurique et produit un précipité blanc dans l'acétate de plomb (acide plombique) ou un précipité noir dans les sels de manganèse. Voici quelques moyens d'en produire...

- Dans un flacon où on a mis un peu de carbonate de calcium dans de l'eau on fait barboter Cl_2. Le liquide laiteux devient peu à peu rosé. On décante. Il surnage une solution d'acide hypochloreux rosée mélangée de chlorure de calcium dissout. Il est possible de distiller pour n'obtenir que l'acide hypochloreux en solution.

- On fait barboter du chlore dans une solution de 50gr de bicarbonate de Na dans un volume de 600 ml d'eau maintenu froid. On obtient ainsi une solution d'acide hypochloreux.

- On fait barboter du chlore dans une solution d'hypochlorite de sodium. Là encore il y a formation de chlorure de calcium qui reste dissout. Mais si l'on remplace Cl_2 par CO_2, il se forme, outre de l'acide hypochloreux, du carbonate de calcium qui se dépose.

- Pour obtenir cet acide faible mais très oxydant en solution nettement plus concentrée, on préparait jadis de l'oxyde de mercure II (mercurique) en partant d'une solution de chlorure mercurique à laquelle on ajoutait NaOH. Le précipité jaune d'oxyde mercurique ainsi obtenu se comporte dans l'eau comme la base Hg $(OH)_2$. On le lavait longuement à l'eau puis on le plaçait, humide, dans un très grand flacon (au moins 2 L) qu'on remplissait ensuite de Cl_2 en en chassant l'air moins dense. On bouchait et on laissait agir. On recommençait ensuite de nombreuses fois cette opération jusqu'à ce qu'on obtienne une bouillie rougeâtre dans laquelle ne se trouvait presque plus d'oxyde. Il suffisait alors de filtrer. Cette expérience est décrite si sommairement dans la plupart des ouvrages de chimie que le lecteur n'acquiert ainsi aucune idée de sa durée interminable et du danger qu'il y a de respirer à chaque fois un peu du gaz produit pour remplir le ballon par déplacement d'air. C'est, à dire vrai, une expérience à proscrire. Il est bien plus facile de la réaliser d'une manière différente qui ne donne cependant pas un acide aussi concentré. Voici comment procéder : on place l'oxyde de Hg en suspension dans un peu d'eau au sein d'un flacon de type drechsel où on fait arriver du chlore jusqu'à quasi disparition complète de l'oxyde. En effet, si on attendait la disparition complète de l'oxyde, il risquerait de se former du chlorure de mercure (II) qui, dissout dans l'eau, deviendrait une impureté. Le liquide doit normalement avoir une légère couleur jaune or et donner un précipité brun d'oxychlorure de mercure si on l'agite avec du mercure. S'il s'était formé de l'eau de chlore, on obtiendrait un précipité blanc.

- Le monoxyde de dichlore Cl_2O, qui est gazeux à température ordinaire, s'obtient d'une manière assez semblable puisqu'on fait passer le chlore dans un tube refroidi où l'on a mélangé de la pierre ponce à de l'oxyde de mercure (chauffé préalablement à 300°). On le recueille cependant sous forme liquide à une température nettement inférieure à -20° car il est très instable et de nature explosive.

Beaucoup des expériences signalées ici au sujet des chlorures décolorants, et en particulier la dernière, sont de pures curiosités de laboratoire sans véritable utilité pratique.

8.3. HCl

- On fait arriver HCl gazeux dans un petit flacon d'eau (50 à 100 ml) par un tube se terminant en bec de canard et comportant, plus haut, un réservoir de sécurité où l'eau du flacon pourra s'accumuler dans le cas où elle serait aspirée vers le générateur de gaz. Il est sage, pour éviter que trop d'eau soit aspirée

dans ce tube, de ne tremper que de 5mm la pointe de ce dernier dans l'eau. On a soin de placer également dans l'eau, proche de la pointe du tube, le réservoir d'un thermomètre capable de monter jusqu'à 100°. Sitôt que le gaz parvient dans l'eau, un bruit ressemblant à un chuintement se fait entendre. La température de l'eau grimpe peu à peu. Elle peut atteindre facilement 70°.

- On remplit d'eau un large tube en U juste un peu au-dessus de ce qui est nécessaire pour fermer le passage de l'air. On trace un trait au niveau atteint par l'eau dans une des branches. On fait passer longuement HCl puis on vérifie le niveau : il a monté ! En outre, l'eau est plus chaude. HCl se dissout donc dans l'eau avec dégagement de calories et augmentation du volume. L'augmentation de volume peut paraître logique aux élèves, mais la dissolution de l'alcool dans l'eau (voir plus loin) montre que le contraire peut pourtant se produire. Il peut être intéressant de jumeler ces deux expériences.

- Par un tube d'un diamètre assez large, on fait passer à refus HCl dans une solution aqueuse saturée de NaCl. Au sortir du tube, on voit bientôt se former des cristaux de NaCl qui tombent au fond du vase et l'on constate, à l'ouverture de ce dernier, que le liquide est devenu acide.

- Faire passer de l'air dans un flacon contenant HCl concentré et, de là, dans une solution de $KMnO_4$ acidulée par H_2SO_4 et chauffée au bain marie à une température de plus ou moins 70°. Le permanganate vire au brun puis au noir et, après mise au repos du liquide, la matière qui s'est formée (MnO_2) tombe au fond du flacon tandis que demeure une solution d'acide hypochloreux très oxydant et décolorant.

- On prépare un tube en U qu'on remplit d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium juste assez pour obturer le passage de l'air dans la courbe. On fait passer HCl gazeux. On observe que le liquide mousse ou pétille. Lorsque ce pétillement est terminé, on verse le liquide dans une coupelle en porcelaine que l'on fait chauffer doucement pour évaporer le liquide et chasser l'acide. On goûte ce sel : c'est du sel de cuisine NaCl ! A rapprocher du second exemple pédagogique donné précédemment.

- Dans un tube en U placé dans un gros bécher contenant un mélange eau/glace, on verse une petite quantité de MnO_2 puis de l'éther de manière à y faire barboter HCl gazeux bien sec. Il faut être attentif pour observer la formation de petites coulées vertes formées par un tétrachlorure instable soluble dans l'éther. Après l'expérience et décantation, l'éther conserve un moment une teinte bleue.

- Dans un drechsel refroidi à -20° par un mélange glace pilée+sel et contenant de la thérébentine, on fait arriver à refus du HCl bien sec (passage dans H_2SO_4). On note un brunissement important de l'essence et l'apparition de gouttes huileuses brunes.

- Dans un drechsel ou un tube en U contenant une solution de chlorure cuivrique bleu dans l'acétate d'éthyle, on fait passer un courant de HCl. Le liquide, de bleu-vert, vire au jaune pâle puis au jaune or.

- Faire passer HCl gazeux dans une solution aqueuse concentrée de sulfate de cuivre. On constate que la solution prend peu à peu une teinte vert émeraude caractérisant la formation d'un chlorure de cuivre. De l'acide sulfurique est mis en liberté et peut se découvrir par le Ph et un peu de chlorure de baryum en solution aqueuse.

- Selon son degré de concentration, la solution de chlorure de cuivre II passe du bleu (la plus diluée) au vert (la plus concentrée). Si on fait passer HCl gazeux un bon moment dans une solution aqueuse de chlorure de cuivre assez concentrée dont la couleur est bleu-vert, il se produit un échauffement puis le liquide devient vert émeraude par formation du chlorure dihydraté.

- On prépare un mélange de glycérine et d'acide butyrique. On y fait barboter HCl. Dans le liquide sirupeux, on observe la formation de "nuages" blancs de butyrine. Attention : l'acide butyrique et H_2S on en commun que leur odeur est très désagréable et aisément perceptible à très faible concentration. Une seule goutte d'acide butyrique tombée à terre et ayant imprégné du ciment suffit à empester l'air d'un local pendant des jours. A ne manipuler donc qu'avec grand soin.

- Faire passer à refus HCl dans un drechsel contenant une solution saturée d'acide benzoïque dans l'alcool méthylique. On obtient ainsi un liquide répandant une odeur agréable ressemblant, dit-on, à celle de la goyave. C'est le benzoate de méthyle utilisé en parfumerie dont l'odeur est plutôt celle de l'ambre des parfumeurs. Mélangé à de l'eau salée, le liquide donne un précipité blanc et une huile jaunâtre. Une expérience très semblable peut être réalisée en substituant de l'alcool éthylique à l'alcool méthylique. On obtient alors du benzoate d'éthyle utilisé en parfumerie pour son odeur rappelant, dit-on, les cerises.

8.4. SO_2

- On prépare SO_2 en faisant chauffer du soufre dans H_2SO_4 concentré puis en faisant chauffer du charbon de bois dans H_2SO_4 concentré. Dans les deux cas, on fait passer le gaz dans un premier flacon contenant une solution de permanganate et dans un second contenant de l'eau de chaux. On remarque que ce n'est qu'en préparant SO_2 avec le carbone + H_2SO_4 que l'eau de chaux se trouble.

- On fait barboter du SO_2 dans du vin rouge ou, mieux, de l'eau teintée en rose par du vin. La décoloration est bien visible. Si l'expérience avait été faite au départ d'une tache de vin séchée sur du coton qu'on aurait trempé dans H_2SO_3, une coloration jaune à rosâtre aurait subsisté.

- On place des fleurs de différentes couleurs dans un grand bocal fermé par un large bouchon et dans lequel on fait ensuite passer un courant de SO_2. La plupart des fleurs s'en trouvent décolorées. Leur couleur peut dans certains cas reparaître à la longue ou par trempage dans une solution légèrement ammoniacale.

- Faire barboter SO_2 dans HNO_3 dilué de moitié. Il se forme H_2SO_3 + NO_2 ou plutôt HNO_2 qui devient aussitôt N_2O_3. Par $BaCl_2$, on peut également faire apparaître la formation d'acide sulfurique dérivant de H_2SO_3 mis en contact avec l'eau et l'air.

- On place de l'eau de chlore dans un ballon de verre brun et on y fait barboter SO_2 qui passe auparavant dans un laveur contenant un peu d'eau. Après un certain temps, on partage le liquide du ballon en trois parties. La première réagit avec le chlorure de baryum, indiquant qu'il s'est formé un ion sulfate. La seconde réagit avec le nitrate d'argent, indiquant qu'il s'est formé un ion chlorure. La troisième est portée à ébullition pour en chasser le gaz et son Ph est alors découvert acide. La conclusion est qu'il s'est formé à la fois du chlorure d'hydrogène et du sulfate d'hydrogène. Enfin, les mêmes observations peuvent être effectuées plus facilement en phase aqueuse au départ d'une solution H_2SO_3.

- Variante de la précédente : faire passer SO_2 dans un erlenmeyer contenant 200 ml d'eau additionnée de Br_2 liquide. Ce dernier reste alors au fond du vase sous forme d'une grosse goutte. L'erlenmeyer est posé sur un agitateur magnétique afin de brasser le brome. L'eau se décolore rapidement et le brome disparaît peu à peu. On distille ensuite. Au départ, il s'écoule une eau acide, mélangée de SO_2. Puis seulement de l'eau. Il reste enfin dans le vase de départ une solution de HBr qui, si on montait la température à 125° distillerait en donnant du HBr à 48%.

- Faire passer SO_2 dans une solution d'iode dans l'alcool méthylique. Le liquide devient peu à peu jaune à brun (selon la concentration de l'iode). Il y a formation d'acide iodosulfurique, un acide sans grande utilité. Tel quel, le liquide obtenu réagit fortement, à froid, avec le fer et le zinc ; beaucoup plus lentement avec le cuivre et pas du tout avec l'aluminium. Après 24 heures, dans le flacon où le fer a réagi, il y a libération d'iode et formation d'un sulfure de fer.

- Faire passer SO_2 dans de l'eau chauffée contenant MnO_2 en poudre fine. Les particules de MnO_2 disparaissent peu à peu tandis que le liquide s'échauffe et il y a production de $MnSO_4$. Si l'eau est maintenue froide, il y a production d'un autre sel : le dithionate ou hyposulfite de manganèse MnS_2O_6.

- Préparer un précipité d'hydroxyde ferrique par ammoniaque + $FeCl_3$. Le laver et y faire barboter SO_2. La couleur vire au vert du fait de l'apparition d'un mélange de sulfite de fer et de dithionate de fer.

- On fait barboter SO_2 dans de l'eau contenant, en suspension, du carbonate de magnésium. Le liquide devient transparent. Il s'est formé du sulfite de Mg.

- On prépare une solution saturée de chlorate de potassium et on y ajoute quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent. Rien ne se passe. On y fait barboter SO_2. Un précipité blanc se forme et devient mauve au soleil. Le chlorate a donc été transformé en chlorure.

- Dans une solution de chlorure de cuivre I dans HCl on fait passer SO_2. Il se forme un précipité de soufre et du chlorure de cuivre II bleu. Il faut laisser décanter pour mieux voir ce résultat.

- On fait barboter SO_2 dans H_2O à laquelle on a ajouté un peu de poudre de Zn. Un liquide jaune orange se forme. C'est de l'acide hydrosulfureux H_2SO_2 qui précipite, en les colorant, les sels de cuivre I et II. Cet acide ne se conserve pas car il laisse rapidement déposer son soufre.

- Faire passer SO_2 dans une solution contenant à la fois $CuSO_4$ et KBr. CuBr blanc insoluble se dépose. Il se dissout dans HNO_3, et bleuit à l'air.

- On prépare une solution pas trop forte (couleur bleu clair) de $CuSO_4$ et on la fait bouillir. Puis on y fait passer SO_2 jusqu'à changement de couleur (vert émeraude). On la verse alors dans une solution de KI préalablement bouillie pour enlever l'air. Il se forme un précipité blanc d'iodure de cuivre CuI très peu soluble dans l'eau ou le CS_2. En revanche, si on avait fait réagir le sulfate de cuivre directement sur KI on aurait obtenu un précipité vert-brun (voir à ce sujet le *Traite de chimie minérale* de Paul Pascal). La même expérience peut être réalisée avec une solution de $CuCl_2$ d'un beau bleu clair acidifiée par 8% d'acide acétique glacial. On observe la même transformation de couleur et la même réaction avec une solution de KI. Si, d'autre part, on laisse reposer longuement cette solution verte, elle finit par laisser déposer un sulfite blanc en beaux cristaux fins. Ce dépôt cristallin ne change pas de couleur en lumière atténuée, mais en plein soleil, il prend une couleur rouge très sombre, presque noire. Si, enfin, on le fait sécher, il donne des cristaux verts.

- Faire passer SO_2 à saturation dans une solution d'acétate de cuivre. Elle devient vert pomme puis bleu clair. En laissant digérer pendant quelques jours, on obtiendrait des cristaux rouges de coprosulfite de Cu. Si on arrête l'expérience lorsque la solution est verte et qu'on laisse reposer, on peut obtenir, après un long moment, un dépôt jaune de sulfite de cuivre.

- On fait barboter SO_2 dans une solution de pentasulfure de potassium brun-jaune. Le liquide passe au jaune or en devenant trouble, puis devient complètement laiteux par suite de formation d'un précipité colloïdal de soufre. Si on y verse une solution d'iode dans l'alcool ou dans l'eau, sa couleur brune disparaît car il s'est formé également de l'hyposulfite.

- On fait barboter SO_2 dans une solution d'un sulfure alcalin. Celle-ci blanchit puis devient limpide. Si on y verse quelques gouttes d'eau iodée, on voit que celle-ci se décolore parce qu'il s'est formé de l'hyposulfite.

- On fait barboter SO_2 dans un lait de chaux. Il se forme un hydrosulfite $Ca(HSO_3)_2$ qui est un puissant décolorant/désinfectant (il décolore également l'iode).

- On dissout 25 gr de bichromate de potassium dans 150 ml d'eau et on y ajoute 8 gr d'acide sulfurique concentré en agitant et en refroidissant autant que possible. On place ensuite cette solution dans un tube en U plongé dans un bac d'eau glacée et on fait passer SO_2 à vitesse modérée jusqu'à coloration brun/mauve. Une réaction complexe se produit et, au final, il se forme de l'alun de chrome qu'il faut laisser cristalliser.

- On fait bouillir une solution de chlorure mercurique et, après avoir coupé la flamme, on y fait barboter SO_2. Il se forme immédiatement un précipité blanc de calomel qui ne se formerait pas à froid. Si on lave bien à l'eau ce précipité et qu'on lui ajoute enfin de l'eau et des cristaux de NaCl puis qu'on chauffe, la teinte devient grise par formation de gouttelettes de mercure.

- On fait barboter SO_2 dans une solution de NaOH. Il se forme un sulfite de Na reconnaissable à ce qu'une addition de H_2SO_4 laisse échapper SO_2 sans précipiter du soufre. Si la concentration de NaOH est forte (par ex. 50 gr NaOH dans 100 gr d'eau), le liquide s'épaissit très vite et devient pâteux.

- Saturer de SO_2 une solution de 15 gr de KOH dans 300 ml H_2O puis ajouter 38 gr de nitrite de K dilué dans 150 ml de H_2O. Après quelques minutes, des cristaux de nitrosulfonate de K apparaissent et se déposent.

- On fait passer SO_2 dans une solution de nitrite de sodium ou de potassium. Le liquide s'échauffe et jaunit en tirant un peu vers le brun (selon la concentration). Si on stoppe rapidement, qu'on filtre et laisse refroidir, on obtient ensuite une cristallisation d'un mélange de sels complexes. Si on poursuit l'expérience, le liquide finit par se décolorer et devient pétillant.

- Faire passer SO_2 dans de l'acide chromique. La coloration vire au vert-violet par formation de sulfate chromique.

- Faire passer SO_2 dans une solution aqueuse de permanganate de potassium pouvant être acidifiée par quelques gouttes d'acide acétique. Il y a décoloration et formation de H_2SO_4 mis en évidence par chlorure

de Ba. Cette réaction est à la base d'un truc de magie célèbre : le changement de vin en eau ("c'est plus fort que Jésus" tonne habituellement le prestidigitateur). Pour ce faire, le magicien prépare une solution de permanganate dont la couleur rappelle celle d'un bon vin. Il y verse ensuite de l'eau qui est, en fait, une solution aqueuse de SO_2 (H_2SO_3). La décoloration du "vin" est immédiate.

- Faire passer SO_2 dans une solution de permanganate de potassium rendue basique par un peu de NaOH. Un précipité noir se forme ainsi que H_2SO_4 mis en évidence par le chlorure de Ba.

- Faire passer SO_2 dans une solution de chlorure ferrique. Ensuite, ajouter NaOH. Le précipité est vert au lieu de rouge (Voir ce que j'ai dit plus haut de la préparation du sulfate ferreux). Cette réaction, déjà sensible à froid, fonctionne encore mieux à chaud.

- Dans une solution concentrée de carbonate de sodium portée à plus ou moins 40°, on fait barboter du SO_2 à refus. Par refroidissement lent, il se dépose en "neige" une grande quantité de bisulfite de Na. Si la solution de carbonate de sodium est refroidie tout au long de l'expérience dans un bain d'eau + glace, le liquide reste tel quel, sauf qu'il montre désormais un Ph neutre alors qu'au départ le Ph était nettement basique.

- Faire passer SO_2 dans la solution d'un nitrate. Il se forme un sulfate et NO_2 se dégage.

- Faire passer SO_2 dans de l'acide nitrique fumant. Peu à peu l'acide s'échauffe et il finit par se dégager du NO_2. En fait, selon les températures et les quantités en présence, il se produit une série de produits complexes. La littérature signale par exemple un composé cristallin d'acide nitrosulfurique. Si on fait passer SO_2 dans de l'acide nitrique très dilué porté à 60 ou 80°, c'est du H_2SO_4 qui se forme.

- Faire passer SO_2 dans de l'ammoniaque. Il se forme du sulfite d'ammonium qui a tendance à se déposer à la sortie des tubulures ou sous la tubulure d'arrivée dans le réactif. Il ne faut donc pas travailler avec des tubes d'un trop petit diamètre pour éviter les risques de bouchage. On peut laisser évaporer le liquide et recueillir le sel pour le faire réagir sur H_2SO_4 et produire à nouveau du SO_2.

- On fait passer SO_2 dans de l'alcool absolu. De même, on fait passer H_2S dans de l'alcool absolu. Enfin, on mélange ces deux liquides. Il y a précipitation immédiate de soufre.

- On prépare une solution aqueuse de SO_2 et on en verse dans une éprouvette où on vient de faire un précipité de sulfure de fer au départ d'une solution aqueuse de sulfate de fer II et d'une solution aqueuse de sulfure de potassium ou de sodium. Le sulfure se dissout et le liquide devient laiteux par formation d'un précipité colloïdal de soufre.

8.5. CO

- On prépare une solution dite de nitrate d'argent ammoniacal en versant lentement NH_4OH dilué dans une solution de nitrate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité (voir ci-avant la quatrième expérience page 28). Ensuite, on fait passer un courant de CO. Ag se dépose (le liquide noircit) et CO_2 se dégage.

- CO passant dans $KMnO_4$ acidulé par H_2SO_4 le décolore. A froid, la couleur peut devenir framboise, puis, après repos, laisser apparaître un dépôt et rester jaunâtre avant que le dépôt disparaisse et que la totalité du liquide devienne transparente. La réaction est plus rapide si l'opération se fait à chaud.

8.6. CO_2

- Faire passer du CO_2 dans de l'eau de chaux. Il se forme très vite un précipité blanc de carbonate de calcium soluble dans HCl. Faire ensuite passer du CO_2 dans de l'eau de baryte. Il se forme cette fois un précipité blanc de carbonate de baryum également soluble dans HCl. D'autre part, constater qu'une solution de chlorure de calcium ou de chlorure de baryum ne forment pas de précipité avec CO_2, mais bien avec une solution aqueuse d'un carbonate soluble.

- Faire passer du CO_2 dans de l'eau de chaux jusqu'à disparition du précipité et puis faire passer le gaz qui s'échappe de ce liquide dans de l'eau de chaux. Elle se trouble puis le précipité disparaît à son tour.

- On prépare une solution de 12 gr de bicarbonate de sodium dans 200 ml d'eau. Tout le bicarbonate ne se dissoudra pas car la solution finit par se saturer. On la verse dans un ballon de 500 ml. On prélève 1 cm^3 de cette solution qu'on mélange avec 200 ml d'eau et on place cette seconde solution dans un autre ballon de 500 ml. Dans chacun des deux ballons, on ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de phénolphtaléine. Le ballon contenant la solution concentrée reste incolore si la température est de l'ordre de 0 à 15°. A 20° il devient très légèrement rose. La teinte de l'autre ballon vire au rose soutenu. On fait chauffer la solution concentrée et on amène le gaz qui s'en échappe dans le ballon de la solution très diluée. A mesure qu'on chauffe, la teinte du ballon chauffé tend de plus en plus vers le rouge violet qui est atteint à 50° tandis que le ballon recevant le CO_2 perd sa coloration.

- On prépare une solution de carbonate de sodium à laquelle on ajoute une ou deux gouttes de phénolphtaléine alcoolique. La solution se colore vivement. On y fait longuement barboter CO_2. Lentement, la phénolphtaléine se décolore.

- On prépare un acétate basique de plomb en dissolvant de l'acétate de plomb dans l'eau et en y ajoutant un peu de litharge puis en faisant chauffer. On filtre. Dans ce liquide, on fait barboter CO_2. Il se forme aussitôt un gros précipité de carbonate de plomb ou céruse, utilisé jadis par les peintres pour faire des peintures blanches. L'acétate de plomb peut également être obtenu en dissolvant de la litharge en excès dans de l'acide acétique. Le chimiste Thénard conseilla jadis d'ajouter 7% de glycérine afin de rendre le liquide plus sirupeux avant d'y envoyer le CO_2. Je le déconseille car dans ce cas la céruse risque de se prendre en une masse compacte qu'il n'est pas facile de nettoyer.

- On fait barboter CO_2 dans du silicate de soude non dilué. Il se forme rapidement de gros "cristaux de soude" transparents, à savoir du carbonate de sodium. Certains auteurs disent qu'il faut utiliser le silicate dilué. C'est inexact. En effet, dans ce cas, le carbonate qui se forme se dilue sans former de suite de gros cristaux.

- Faire longuement passer CO_2 dans une solution de NH_4OH (échauffement) et récolter la "fumée" qui se dégage en la faisant passer dans un tube de réfrigération assez large. On obtient ainsi du carbonate acide d'ammonium appelé également carbamate d'ammonium.

- On fait barboter assez longuement CO_2 dans une solution aqueuse de chromate de potassium. On constate qu'elle devient orange par formation de bichromate.

- On met de l'alcool absolu dans une grosse éprouvette qu'on place dans un mélange réfrigérant glace+NaCl. Quand l'alcool est bien refroidi, on y fait barboter, autant que possible par parts égales, du CO_2 et du NH_3 bien secs. Après un long moment, on laisse reposer. Du carbamate d'ammonium va apparaître peu à peu en fines aiguilles blanches qui vont "faire prendre" une bonne partie du liquide. On peut éventuellement faire sécher sur de la pierre poreuse. L'opération peut également se faire sans refroidir l'alcool, mais c'est moins efficace.

- On fait longtemps barboter CO_2 dans un flacon où l'on a mis de l'eau et de la poudre de fer préalablement bien lavée/décapée au HCl. Enfin, on filtre et on ajoute ferrocyanure de K qui vire au vert, signe qu'il s'est formé du carbonate de fer.

REMARQUE

L'eau minérale gazeuse de Spa, très peu chargée en sels minéraux, peut être considérée, au laboratoire, comme une solution d'acide carbonique. Idem en ce qui concerne les eaux pétillantes obtenues grâce à des machines fonctionnant au moyen de cartouches de gaz carbonique et qui sont désormais en vente dans de nombreux supermarchés.

8.7. H_2S

- On fait barboter du H_2S dans un lait de chaux. Ce dernier change peu à peu de couleur car il se forme un polysulfure de calcium.

- Faire barboter H_2S dans une solution d'émétique. On obtient un précipité rouge brique. L'émétique est

un mélange de tartrate de potassium et d'antimoine qui fut longtemps utilisé en médecine, à faibles doses, comme vomitif.

- Faire barboter H_2S dans H_2SO_3. On obtient un dépôt de soufre.

- Faire passer H_2S dans CS_2. Il y a formation d'acide thiocarbonique H_2CS_3 peu stable qui se redécompose rapidement en CS_2 et H_2S. On met facilement en évidence l'acide obtenu par des réactifs colorés.

- On fait passer H_2S dans une certaine quantité d'alcool absolu puis on fait barboter SO_2 dans une autre quantité identique d'alcool absolu. Enfin, on mélange ces deux volumes. Il y a de suite précipitation du soufre. (Même expérience que celle signalée plus haut à propos de SO_2)

- Faire barboter H_2S dans un tube où l'on a placé quelques gouttes de brome couvertes par une dizaine de centimètres d'eau de brome. Peu à peu, le brome disparaît et l'eau devient jaune à cause du soufre qui se forme. Laisser reposer le liquide et décanter (à l'abri de la lumière). On obtient ainsi une solution de HBr. Pour faire disparaître le H_2S qui reste dans cette solution, il suffit de la chauffer. Si on la distille, un HBr à 48% passe à 125°.

- Faire barboter H_2S dans H_2O_2 ou dans une solution de permanganate. Dans les deux cas, on obtient une solution incolore laiteuse à cause d'un dépôt de soufre. Un sel manganeux se forme dans le second cas. En fonction de la concentration, la réaction entre H_2S et de permanganate acidulé par H_2SO_4 peut varier en durée et donner un liquide relativement clair ou très trouble.

- Faire barboter H_2S dans une solution acide de bichromate de K. Il se forme un mélange complexe, sombre, de polysulfure, sulfite et hyposulfite avec fort dépôt de S, surtout si la solution n'a pas été acidifiée.

- Faire barboter H_2S dans une solution aqueuse de SO_2 (H_2SO_3). Un précipité colloïdal de soufre se forme. L'expérience peut également être réalisée en phase aqueuse, c'est-à-dire avec deux solutions de ces gaz dans l'eau. On peut également faire barboter en quantités égales H_2S et SO_2 dans de l'eau tiède. Il se forme alors de l'acide pentathionique $H_2S_30_6$. En saturant ensuite par le carbonate de baryum et en ajoutant de l'alcool, on peut obtenir la cristallisation du sel correspondant de baryum. Cette expérience est cependant loin d'être démonstrative dans une classe.

- Faire barboter H_2S dans $FeCl_3$. Il y a dépôt de S et formation de $FeCl_2$ et HCl.

- Faire barboter H_2S dans une solution de nitrite de sodium préalablement acidulée avec un peu de HCl sans se préoccuper des vapeurs rutilantes qui vont se dégager au moment de l'introduction de l'acide (ne pas les respirer cependant). Un dépôt de soufre apparaît et de nouvelles vapeurs rutilantes se dégagent.

- Faire barboter H_2S dans un sel de cadmium. On obtient un beau précipité de couleur orange.

- Dans une solution chlorhydrique de chlorure de mercure II, faire barboter H_2S. On obtient un précipité d'abord blanc jaunâtre qui devient ensuite brun-rouge puis noir.

- Faire barboter H_2S dans une solution aqueuse d'anhydride chromique. Le liquide devient verdâtre à cause de la formation d'oxyde de chrome vert et il y a un dépôt de soufre.

- Dans une solution d'anhydride arsénieux, ajouter un peu de HCl puis faire barboter H_2S. Un précipité jaune de trisulfure d'arsenic (auquel on a donné jadis le nom d'orpiment) apparaît. Ce sulfure sera recueilli en laissant s'évaporer le liquide à l'air libre ou dans un dessicateur. Il se dissoudra aisément dans un sulfure alcalin ou l'ammoniaque. Si, lorsqu'on a obtenu le sulfure, on ajoute NaOH, le précipité se dissout complètement et le liquide retrouve sa transparence. Si ensuite on ajoute HCl pour neutraliser NaOH, le précipité jaune reparaît de plus belle. Si on a dissout, au départ, l'anhydride arsénieux dans un excès d'acide chlorhydrique, au passage de H_2S on obtient du soufre.

- Préparer une solution alcoolique d'acide picrique. Y ajouter un peu d'ammoniaque et y faire passer longuement H_2S. On ne sent pas l'odeur caractéristique de H_2S et le liquide se colore tout doucement en jaune foncé, puis orange, puis rouge tandis que du soufre se dépose. On a ainsi obtenu de l'acide picraminique.

- Faire passer H_2S dans une solution d'acétate de plomb. Il y a formation de sulfure de plomb noir.

- On fait passer H_2S dans une solution fraîche de chlorure stanneux légèrement acidulée par HCl. Il se forme aussitôt un précipité brun-noir de sulfure.

- Dans un ballon tricol contenant de l'eau froide, on fait barboter ensemble Cl_2 et H_2S. On observe la formation de soufre, et l'eau, après être devenue laiteuse, devient acide car il se forme du HCl.

- On fait passer H_2S dans un flacon contenant de l'acide sulfurique concentré et, de là, dans un flacon contenant une solution aqueuse pas trop concentrée de permanganate de potassium. On remarque que l'acide se trouble, devient laiteux puis laisse déposer du soufre jaune tandis que, dans le second flacon, le permanganate se décolore parce qu'il réagit avec du SO_2.

- Faire barboter H_2S dans de l'acide nitrique bouillant, lequel est placé dans un ballon bicol dont la sortie est précédée d'un réfrigérant à reflux. Des vapeurs rutilantes apparaissent immédiatement. Après un certain temps, on laisse refroidir et on purge. Le liquide, dans le ballon, réagit avec le chlorure de baryum, indiquant qu'il s'est formé de l'acide sulfurique.

- Faire barboter longuement H_2S dans de l'eau contenant en suspension de l'hydroxyde de baryum. Lentement, le liquide prend une coloration bleu grisâtre due à ce qu'il contient, en suspension, le sulfure insoluble. On laisse décanter. On verse la plus grande partie de liquide et on ajoure quelques gouttes de HCl. Aussitôt le liquide mousse vivement et devient transparent. L'odeur d'oeuf pourri caractéristique de H_2S est perçue.

8.8. NH_3

- On fait arriver du NH_3 sec dans de l'acide acétique glacial. Il se forme d'abord un fort brouillard blanc au-dessus du liquide et ce dernier s'échauffe de plus en plus. Puis le brouillard disparaît peu à peu. On laisse encore passer NH_3 pendant un certain temps puis le liquide sirupeux est conservé tel quel. C'est désormais une solution concentrée d'acétate d'ammonium. Il vaut mieux conserver ce sel ainsi car il est très déliquescent. Si on distille ce liquide, il y a décomposition en acide acétique, en ammoniaque et en acétamide, ce qui n'a guère d'intérêt.

- Préparer une solution de tannin/acide tannique dans l'alcool absolu. Y faire barboter NH_3 sec. De gros flocons de tannate d'ammonium se forment. Si on avait fait usage de tannin dans de l'alcool dilué on aurait eu des gouttes huileuses.

- On fait passer NH_3 dans du brome sous couche d'eau. Au tube d'évacuation, assez court et large, on adapte un flacon large bien refroidi. Lentement, la couleur du brome disparaît tandis que dans le flacon refroidi se déposent des cristaux blancs. Lorsque le liquide devient subitement complètement incolore, on cesse l'expérience et on recueille à la fois ce liquide qu'on peut faire cristalliser (bromure d'ammonium) et les cristaux déjà présents de la même substance. Contrairement à celle qui s'effectue entre le chlore et NH_3, où il peut se former du chlorure d'azote explosif, cette expérience-ci est absolument sans danger car il ne se forme jamais de bromure d'azote. On peut de même réaliser sans danger cette expérience en faisant se rencontrer le brome et l'ammoniac à l'état gazeux chacun.

- On fait passer NH_3 bien sec dans une solution de nitrate de cuivre. Il se forme rapidement un précipité épais bleu-clair de nitrate de cuivre ammoniacal. Si on verse ensuite HCl dans ce précipité, on obtient une solution d'une belle couleur émeraude.

- On fait barboter NH_3 dans une solution relativement peu concentrée de HCl dans laquelle on a mis un indicateur coloré qui vire lorsque tout l'acide a été neutralisé. On chauffe ensuite le liquide, on recueille le solide qui dépose et on le broie avec un peu de chaux pour montrer qu'il s'agit de chlorure d'ammonium.

- On fait barboter NH_3 dans une solution aqueuse de sulfate de nickel. Il y a formation d'un sulfate de nickel ammoniacal bleu.

- Dans un ballon, on place au moins 250 ml d'ammoniaque bien concentré que l'on fait chauffer lentement pour en extraire une grande quantité de NH_3. Celui-ci est bien desséché sur de la chaux vive puis vient

barboter sous forme de petites bulles nombreuses dans une solution de résorcine dans l'éther. L'opération dure plusieurs minutes avant qu'enfin l'éther se trouble et laisse déposer des cristaux mauves qui, exposés à l'air, absorbent l'humidité.

8.9. NO - NO_2

- On prépare NO par l'action de l'acide nitrique sur Cu et on le fait passer dans un tube où l'on a placé un tampon imbibé de CS_2. Le tube se termine par un bec. On attend que le tube ou passe le gaz ne soit presque plus rouge et on enflamme à l'extrémité du bec : flamme très éclairante bleue.

- On fait passer NO dans de l'eau et on constate ensuite qu'elle est devenue acide.

- On fait arriver NO bien sec par un col d'un ballon quadricol. Quand le ballon a perdu sa couleur orange, on y fait arriver Cl_2 lui aussi bien sec. Le troisième col permet l'échappement des gaz.. Il se forme du chlorure de nitrosyle (NoCl) jaunâtre. Par le quatrième col relié à un entonnoir à robinet, on introduit alors un peu d'eau et on laisse se poursuivre la réaction en continuant à envoyer les deux gaz. L'eau s'échauffe et il y apparaît des bulles. Il s'y forme HCl et HNO_2, les deux acides étant repérables par le PH et le premier identifiable par le nitrate d'argent.

- On prépare un appareil à NO (cuivre + HNO_3) et on le place dans un grand vase refroidi par des glaçons dans de l'eau (0° C). Lorsque le flacon cesse d'être rouge/orange et qu'il n'y a plus que du NO qui s'en dégage, on fait passer ce dernier successivement dans quatre flacons laveurs. Le premier contient du HNO_3 fortement dilué. Le second du HNO_3 moyennement dilué. Le troisième du HNO_3 à +/- 68 % et le quatrième une solution de sulfate de fer (voir illustration 43).



Illustration 43

Le premier flacon se colore légèrement en bleu. Le second en vert. Le troisième en jaune/orangé. Le dernier en brun noir. Les trois premiers restent stables tandis que le dernier se décolore assez rapidement en s'oxydant. S'il est chauffé, il perd aussitôt son gaz et redevient transparent. Si on le refroidit énergiquement en le plaçant dans un bain de glace et qu'on y verse une bonne dose d'alcool absolu, une combinaison complexe de sel ferreux se dépose en cristaux d'une couleur vert pâle.

- On fait passer NO dans H_2O_2. Après peu de temps on peut vérifier la formation de HNO_3.

- Faire passer du NO_2 dans H_2SO_4. Des cristaux de sulfate de nitrosyle apparaissent quand le liquide se refroidit.

- Dans H_2SO_4 concentré, faire passer des vapeur nitreuse (HNO_3 concentré + amidon légèrement chauffé). Des cristaux blancs d'acide nitrosyle sulfurique apparaissent. Attention à l'emballement de la réaction (explosive) avec l'amidon: utiliser un grand ballon et chauffer lentement.

- En faisant couler goutte à goutte H_2SO_4 dans une solution de nitrite de sodium, on produit du NO_2 que l'on fait aussitôt barboter dans une solution de KI ou NaI. De l'iode se libère aussitôt, aisément reconnaissable en présence de CS_2, de chloroforme ou d'amidon.

- On fait couler goutte à goutte H_2SO_4 sur du nitrite de Na solide afin de produire de grosses quantités de NO_2 et on dirige ce gaz dans un flacon laveur contenant de l'eau refroidie par un bain de glace + eau. Peu à peu, le flacon se colore en bleu (voir illustration 44). Ce liquide, versé dans une solution de permanganate de potassium, la décolore immédiatement. Versé dans une solution d'acide chromique ou de mélange sulfochromique, il y provoque un changement de teinte allant du bleu-vert au mauve, selon les concentrations. Si, en revanche, on verse quelques grains de sable dans le liquide bleu, ces derniers provoquent un dégazage rapide sous forme de vapeurs rutilantes.



Illustration 44

8.10. C_2H_2

- Faire barboter de l'acétylène dans une solution basique de permanganate. Si la solution est faiblement colorée, elle se décolore complètement et on voit des grains noirs de MnO_2 se déposer au fond. Si elle est assez fortement colorée, elle deviendra brune par suite de la grande quantité de particules de MnO_2 qui s'y trouveront mélangées. Si la solution est fortement alcaline au début, elle deviendra d'abord verte par suite de la formation d'acide oxalique puis elle deviendra brune ensuite. En versant un peu d'une solution de chlorure de calcium dans le liquide décanté, on note l'apparition d'un précipité d'oxalate de calcium.

- Faire barboter de l'acétylène dans de l'eau de chlore. Il y a formation de carbone (noir) et de HCl.
La même réaction peut être obtenue différemment : il suffit de jeter un papier filtre imbibé d'eau de chlore dans un flacon rempli d'acétylène ou de faire tomber un fragment de carbure de Ca dans de l'eau de chlore ou dans un grand flacon de Cl_2 contenant un tout petit peu d'eau. Enfin, on peut utiliser une très longue éprouvette dans laquelle on a mis un peu d'eau et où on fait arriver du chlore. On y jette de petits fragments de carbure. L'inflammation se produit alors à la surface du liquide. Ces différents modes expérimentaux sont tous très démonstratifs.

- Faire barboter de l'acétylène dans de l'eau de brome ou un peu de brome sous couche d'eau. Le liquide se décolore et il y a formation d'une substance complexe oléagineuse.

- Faire passer de l'acétylène (nettoyé dans un peu de H_2SO_4 concentré) dans un mélange de H_2SO_4 dilué et de sulfate de Hg maintenu à une température de 80°. Le liquide rosit et acquiert une odeur de pomme causée par la formation d'éthanal.

- Faire barboter plusieurs minutes de l'acétylène bien sec dans une solution d'anhydride chromique. On constate le dégagement de CO_2 et la mesure du Ph montre que le liquide est devenu acide.

- On fait lentement couler de l'ammoniaque dans une solution de $AgNO_3$ jusqu'à disparition du précipité qui s'est formé puis on y fait barboter de l'acétylène. On obtient un précipité jaune canari qui, après peu de temps, devient jaune terre de sienne. C'est de l'acétylure d'argent toxique et instable qui ne doit être en aucun cas chauffé ni conservé. Il doit donc être éliminé/transformé aussitôt.

8.11. C_2H_4

- On fait passer de l'éthylène bien lavé dans une solution mauve opaque de permanganate de potassium neutre. Celle-ci noircit fortement. On laisse décanter le dioxyde de manganèse qui s'est formé. Le liquide, transparent, est acide. Selon la durée de l'expérience, il s'est formé de l'acide oxalique ou de l'acide formique. Mais le liquide contient également d'autres substances, comme de l'oxalate de potassium.

- On fait passer de l'éthylène bien lavé dans un flacon contenant de l'eau bromée. La réaction met un certain temps à se déclencher et, de ce fait, la couleur de l'eau bromée ne change que très lentement. Puis, assez rapidement, le liquide passe au jaune clair et, enfin, devient incolore. Il s'est alors formé du dibromo-1-2-éthane CH2Br-CH2Br également appelé “liqueur des hollandais bromée".

9. REACTIONS ENTRE UN GAZ ET UN SOLIDE

REMARQUES PRELIMINAIRES AU SUJET DES TUBES A BOULE

Les tubes à boule sont des accessoires souvent cités dans les ouvrages de chimie. Ils sont soit fabriqués en verre peu fusible épais, soit de type boro 3.3. Etant donné les réactions qui peuvent s'y produire sur une surface très limitée et qui peuvent engendrer subitement de hautes températures, ces tubes éclatent souvent lorsqu'ils se refroidissent en raison des tensions engendrées ainsi dans le verre. D'une manière générale, même si je parle souvent de tubes à boule, je recommande quand même de n'utiliser que des tubes cylindriques bon marché pas trop épais ou de choisir, quand c'est possible, des tubes cylindriques en silice, en porcelaine ou en alumine.

9.1. REACTIONS AVEC L'AIR OU L'OXYGENE

- Une des expériences de Lavoisier sur la composition de l'air est célèbre entre toutes. Elle consiste, en gros, à enflammer un morceau de phosphore posé dans une coupelle flottant sur un morceau de liège flottant sur l'eau d'un bassin, le liège étant surmonté d'une grande cloche en verre tubulée. Le phosphore, enflammé à l'aide d'une tige métallique chaude passée au travers de la tubulure de la cloche produit aussitôt d'importantes fumées blanches et, sitôt la cloche refermée, l'eau y monte d'un cinquième par rapport au volume de gaz qui y était contenu au départ. Le gaz restant, qui n'entretient pas la combustion, est formé principalement d'azote. Cette expérience, simple dans son principe, nécessite de posséder une coûteuse cloche en verre d'un emploi fortement limité. Heureusement, une autre manière de procéder peut être envisagée. On prend un tube en verre courbé d'assez gros diamètre (plus d'un centimètre) et on le plonge dans une cuve à eau qui peut être une simple boîte en PVC (voir illustration 45). A l'extrémité supérieure du tube, dans sa partie horizontale et à trois ou quatre centimètres de l'orifice, on place un morceau de phosphore jaune. Puis

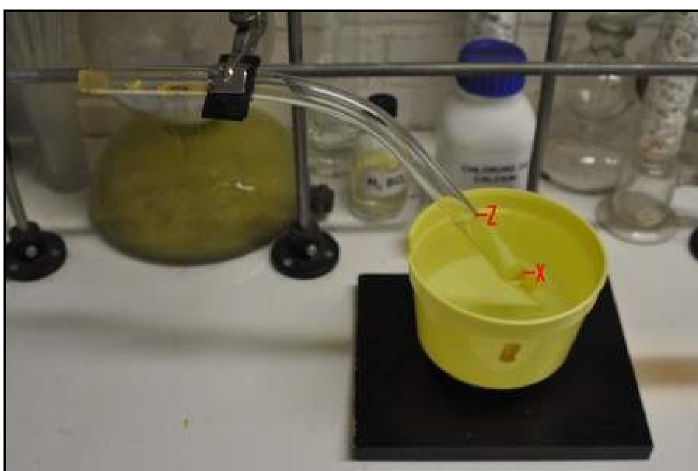


Illustration 45

on referme l'extrémité du tube hors de l'eau à l'aide d'un bouchon. Il suffit ensuite d'attendre. Le phosphore va lentement se combiner avec l'oxygène contenu dans l'air du tube et l'eau montera dans celui-ci. Des repères réalisés en début et en fin d'expérience permettront ensuite d'évaluer le volume d'oxygène contenu dans l'air du tube. Si le local est plongé dans l'obscurité pendant que cette expérience se réalise, on pourra constater que le phosphore luit. C'est ce phénomène qui a engendré le terme "phosphorescence." Il faut remarquer que plus le tube est long et plus l'expérience peut avoir un caractère de précision.

- Sur cuve à eau, on remplit complètement d'oxygène sept flacons en verre de 1L minimum à col assez large et on les bouche immédiatement à l'aide d'un bouchon de caoutchouc en attendant la seconde partie de l'expérience. Celle-ci consiste à faire brûler, chaque fois dans un flacon différent, du sodium, du magnésium, du phosphore, du soufre, de l'arsenic et de l'antimoine. Pour ce faire, on les place dans une cuiller à combustion ou un petit creuset tenu par un fil de fer se terminant par une boucle horizontale. On enflamme ou on chauffe fortement chacun de ces corps à l'air libre avant de les plonger très vite dans un flacon d'oxygène qu'on débouche à l'instant même. On aura eu soin d'enfiler un carton sur le manche de la cuillère à combustion ou le fil de fer de telle sorte qu'il puisse obturer le goulot du flacon d'oxygène pendant que s'y produira la combustion. La première chose à remarquer c'est que la combustion est beaucoup plus vive, plus lumineuse, dans l'oxygène pur que dans l'air atmosphérique. Lorsque la combustion est terminée, on retire immédiatement la cuiller à combustion ou le creuset, on verse un centimètre d'eau dans le flacon et on le bouche à nouveau avant de l'agiter vivement. On remarque que les fumées éventuellement présentes dans les flacons disparaissent aussitôt. Enfin, on teste le PH de l'eau, ce qui dans ce cas peut se faire à l'aide d'un simple papier tournesol. Si le PH est acide, la matière était un métalloïde. S'il est basique : la matière était un métal.

- Dans un tube à boule on place du sélénium en poudre qu'on fait chauffer. Ensuite, on fait passer de l'oxygène pur. Le sélénium s'enflamme et produit des fumées blanches d'oxyde sélénieux qui se condense dans les parties froides. Un globule de métal peut apparaître.

- Dans un tube à boule, on place de la poudre de zinc et on la chauffe. Puis on envoie un courant d'oxygène pur. Une belle flamme colorée apparaît au niveau du zinc qui se transforme aussitôt en une substance blanc-jaune. Le même type d'expérience peut être réalisé avec de la poudre de fer ou de cuivre.

9.2. REACTIONS AVEC LES HALOGENES

- Un ruban de magnésium enflammé à l'air libre brûle vigoureusement dans les vapeurs d'I_2

- On place un peu d'iode dans un tube à boule. Ensuite, on fait passer un courant de chlore en chauffant très légèrement (pour éviter la sublimation rapide de l'iode). Dès que l'on voit l'iode se liquéfier, on cesse de chauffer. Le chlore étant en excès, il se forme alors un trichlorure d'iode qui tapisse la partie froide du tube d'un enduit jaune. Si on place l'iode dans un drechsel et qu'on fait passer longtemps le chlore, à froid, dans ce dernier, l'iode commence par se liquéfier tandis que les parois de flacon se teintent en jaune. Progressivement, cette dernière couleur vire ensuite au blanc.

- Faire passer des vapeurs de brome sur de la limaille de fer chauffée dans un tube en verre. Le fer devient incandescent et des cristaux microscopiques de bromure de fer vont tapisser le tube dans sa partie froide. Dans la région chaude, le verre se colore en rouge-brun. Il est perdu.

- Faire passer des vapeurs de brome sur de l'étain fondu dans un tube en verre présentant une courbe légère dans laquelle le métal pourra se rassembler. Une fumée blanche se dégage. Le verre reste généralement taché.

- Dans un tube à boule on place un peu de poudre d'antimoine ou d'arsenic puis on fait passer de la vapeur de brome en chauffant légèrement Br_2 dans un petit flacon. En chauffant alors la boule, il y a apparition de fumées blanches de bromure d'antimoine ou d'arsenic.

- Dans une longue éprouvette fixée verticalement, on verse un peu de brome liquide puis on y laisse tomber un morceau d'arsenic. La réaction est vive et il y a formation de $AsBr_3$.

- Dans une longue éprouvette placée verticalement et entourée par précaution d'un large papier collant

transparent, on fait couler un peu de brome liquide puis on y laisse tomber un morceau d'antimoine tenu jusque-là par une pince. La réaction est très vive au départ, avec étincelles ou parfois même explosion ou projections. Ensuite elle se poursuit plus calmement, bien audible. La même réaction peut être obtenue, plus calme, si le brome a été préalablement dilué dans CS_2.

- Dans une longue éprouvette d'un diamètre de +/- 25 mm, fixée légèrement en oblique et entourée de papier collant, on verse un peu de brome liquide et on y laisse tomber un morceau de phosphore gros comme un demi petit pois. Le phosphore s'enflamme et jaillit même hors de l'éprouvette pour ne retomber qu'à plusieurs mètres de distance. Inutile de préciser que personne ne doit évidemment se trouver dans la trajectoire !

- Dans un flacon laveur, on place un peu de phénol. Dans un autre flacon laveur (assez étroit) on place un peu de brome. On fait alors passer un courant d'air régulier dans le brome de manière à ce que ce dernier soit entraîné sous forme gazeuse et arrive au-dessus du phénol. Ce dernier se liquéfie car il y a formation de bromophénol (soluble dans l'alcool).

- Dans une éprouvette a pied, on place un peu d'eau de brome au fond et on remplit ensuite en versant du brome en vapeur simplement en inclinant un flacon de brome au-dessus de l'éprouvette. Quand cette dernière est bien rouge, on chauffe fortement un fil de cuivre et on l'y plonge. On voit apparaître des fumées blanches de bromure de cuivre. Il s'en dépose également sur la spirale de cuivre. Si celle-ci est réchauffée par la suite, elle dégage en effet de fortes vapeurs. Quand on verse l'eau de brome hors de l'éprouvette, on voit qu'une substance blanche adhère aux parois. C'est le bromure de cuivre.

- Dans une éprouvette solide et assez longue, on verse un peu de brome sur quelques gouttes de mercure. La réaction est lente puis s'intensifie progressivement. Selon les quantités et proportions, elle peut être vive et dangereuse. Au final, il reste une poudre blanche constituée de bromure.

- Jeter un morceau de phosphore blanc grand comme une coccinelle (séché très brièvement au papier filtre) dans un flacon rempli de chlore, de vapeurs de brome ou de vapeurs d'iode. Pour le chlore, il faut utiliser un flacon de deux litres remplit par déplacement d'air et recouvert d'un verre de montre. Pour le brome, un flacon d'un litre recouvert d'un verre de montre convient déjà. On le remplit de brome simplement en inclinant un flacon de brome par-dessus. Pour l'iode, on prend un erlenmeyer de 150/200ml à col étroit où on a placé un peu d'iode en paillettes, on plonge vers son centre une pince ou une aiguille retenant le petit morceau de phosphore préalablement passé sur papier filtre pour éliminer un maximum d'eau, puis on chauffe le fond du vase afin que des vapeurs d'iode se dégagent. Dans les trois cas, il y a inflammation du phosphore, parfois immédiate, parfois après un petit moment. Avec le brome, veiller à ce qu'il n'y ait surtout pas de brome liquide dans le vase car cela provoquerait une explosion avec propulsion de phosphore enflammé hors du vase (très dangereuses brûlures).

- On remplit au tiers d'eau bouillie un flacon laveur dans lequel on introduit ensuite quelques morceaux de feuille d'or. On y fait barboter du chlore. Bientôt, le liquide se colore en jaune tandis que l'or disparaît peu à peu. Il se forme des sels d'or de composition variable y compris ce qui a été défini comme de l'acide chloroaurique.

- On remplit un grand flacon de chlore par simple déplacement d'air. Quand le flacon a pris la teinte jaunâtre du chlore, on le ferme à l'aide d'une verre de montre puis, dans une cuiller à combustion, on fait chauffer un grain de sodium gros comme un pois. Lorsque le sodium s'enflamme, on le plonge immédiatement dans le flacon de chlore où il brûle alors avec une flamme jaunâtre en formant du NaCl.

- Dans un grand flacon placé au soleil, on place un peu d'acide citrique en cristaux. Ensuite, on y fait passer beaucoup de chlore. Rien ne semble souvent se produire, à moins que l'acide solide, s'il était bien anhydre au départ, ne se transforme en liquide oléagineux. Un peu d'eau ajoutée fans le flacon fait cependant apparaître une forte odeur d'insecticide.

- Dans un tube de silice, on place une très fine couche de poudre de fer qu'on chauffe un peu et sur laquelle on fait passer Cl_2. Des fumées brunes apparaissent et se fixent sous forme d'une couche brune sur les parois froides du tube ou dans un flacon placé au-delà de celui-ci. La poudre de fer devient quant à elle brun-jaune. On la dilue, ainsi que le reste de la couche brune, dans de l'eau et on teste avec une solutions de NaOH, puis solution d'ammoniaque et, enfin, une solution de ferrocyanure de potassium. On constate que les précipités sont de même couleur que ceux obtenus avec le chlorure ferrique. La même expérience, avec un résultat identique, peut être effectuée en partant de Fe_3O_4 au lieu de fer.

- Faire chauffer de la tournure de magnésium dans un tube à boule puis y faire passer un courant de chlore. Le magnésium se transforme en une poudre blanche de chlorure avec, parfois, quelques étincelles.

- Dans un tube à boule rodé prolongé par un long tube refroidi, on place de la poudre d'aluminium. On fait chauffer l'aluminium sans toutefois amener le tube en verre au rouge, puis on fait passer un courant de chlore. D'épaisse fumées blanches apparaissent et l'aluminium devient bientôt incandescent en produisant une forte lumière blanche, moindre toutefois que celle du magnésium. Cette incandescence se poursuit tant qu'il reste de l'aluminium et que le courant de chlore est maintenu. Après refroidissement, on purge l'appareil du chlore qui y reste encore. Une poudre blanc-jaune s'est déposée sur les parois froides du tube. On recueille cette poudre dans de l'eau en plongeant le tube dans une large éprouvette contenant de l'eau. Un crépitement se fait entendre et de la fumée s'échappe. On avait ainsi obtenu du chlorure d'aluminium anhydre. Comparer en laissant tomber quelques gouttes d'eau sur un petit tas de chlorure d'aluminium anhydre du commerce. Du HCl se dégage et il reste de l'hydroxyde d'aluminium insoluble. Certains auteurs prétendent que, pour cette expérience, il vaut mieux utiliser de la tournure d'aluminium plutôt que de l'aluminium en poudre. Cela ne semble pourtant pas nécessaire.

- Dans un ballon tricol, on place de l'étain en grenaille que l'on chauffe jusqu'à ce que l'étain se liquéfie. Par un tube plongeant dans l'étain ou arrivant juste à sa surface, on fait alors arriver du chlore gazeux. Il se forme des vapeurs blanches qui passent dans un réfrigérant droit puis aboutissent dans un flacon réfrigéré par de la glace. L'ensemble de l'appareillage évoque donc un peu celui que l'on utilise pour une distillation où les rodages, et non les bouchons, sont de mise. On recueille ainsi un liquide jaune : c'est du chlorure d'étain souillé appelé aussi liqueur fumante de Libavius parce que ce liquide répand d'abondantes fumées à l'air libre et humide. Si on verse de l'eau dans ce liquide, un crépitement se fait entendre, beaucoup de fumée s'échappe, puis le calme revient (voir ce qui a déjà été dit à ce sujet au chapitre 4 page 57).

- Dans un tube à boule où on a mis de la poudre de zinc, on fait passer un courant de chlore. On chauffe légèrement le zinc si nécessaire. Celui-ci réagit alors vivement en formant d'épaisses fumées blanches de chlorure de zinc. La même expérience, avec le même résultat, peut être réalisée en partant de ZnO.

- On fait circuler du chlore dans un tube en verre où l'on a placé un morceau de bore. Rien ne se passe à froid. Il faut chauffer assez fortement (vers 400 °) pour que la réaction commence : le bore devient incandescent et l'on voit se former des fumées rouges qui se condensent en un liquide jaune (voir illustration 46).



Illustration 46

- On fait circuler du chlore dans un tube à boule où l'on a placé un morceau de bismuth. Rien ne se passe à froid. Il ne faut cependant pas chauffer très fort pour que le bismuth réagisse et que d'épaisses fumées blanches de chlorure de bismuth $BiCl_3$ apparaissent.

- Préparer un fil de cuivre de +/- cinquante centimètres de long au départ d'un câble électrique qu'on aura dénudé et en torsader une des extrémités sur 5 à 6 centimètres de longueur en l'enroulant autour d'un crayon. Prendre une grande éprouvette à pied (au moins 30 à 40 cm de hauteur) et plier le fil de cuivre en U autour d'une petite baguette de verre placée à l'horizontale sur le sommet de l'éprouvette de telle sorte que le fil soit ainsi accroché à la baguette et que sa partie inférieure se situe un peu plus bas que le centre géométrique de l'éprouvette. Retirer le fil de cuivre de l'éprouvette et placer au fond de cette dernière une couche de 2 à 3 centimètres d'eau de chlore. Remplir ensuite l'éprouvette de chlore au moyen d'un tube arrivant à la surface de l'eau de chlore. Sans attendre, plonger dans l'éprouvette le fil de cuivre dont l'extrémité torsadée aura été portée au rouge sur 1 à 2 centimètres dans la flamme d'un chalumeau. Des fumée brunes apparaissent dans l'éprouvette et des gouttes tombent dans l'eau de chlore tandis que le rougeoiement du cuivre s'étend vers le haut. Quand la réaction est terminée, on retire ce qu'il reste du fil de cuivre et on couvre l'éprouvette d'un bouchon avant d'agiter, ce qui a pour effet de faire disparaître les fumées brunes. On verse ensuite le liquide dans un bécher, on le chauffe un peu et on l'agite jusqu'à élimination de l'odeur de chlore. Le liquide est d'un beau vert émeraude transparent. Mais, quand on y ajoute de l'eau, il devient bleu, de la même couleur que le sulfate de cuivre. C'est, en fait, du chlorure cuivrique. Un autre moyen facile de réussir cette expérience consiste à verser successivement dans l'éprouvette de l'eau de javel puis du HCl juste avant d'y placer la spirale de cuivre chauffée au rouge. Cela permet de remplir aisément l'éprouvette de chlore. Mais, dans ce cas, le chlorure de cuivre obtenu est évidemment mélangé d'autres sels et la détermination de couleur est moins évidente.

- Nombreux sont les ouvrages de chimie qui précisent que le chlore humide réagit à froid avec le cuivre en poudre ou même un fil de cuivre et qu'il y a inflammation du métal. C'est loin d'être vrai ! En fait, il faut travailler avec de la vapeur d'eau chaude et du chlore. On procède comme suit : un appareil à chlore est suivi d'un flacon où l'on a fait chauffer de l'eau presque jusqu'à ébullition. Le chlore barbote dans cette eau puis, de là, se rend dans un tube à boule où se trouve le cuivre en poudre ou le fil de cuivre (bien décapé !). A mesure que des gouttelettes d'eau se condensent dans le tube, on constate l'apparition de chlorure de cuivre vert. Il convient d'incliner le tube à boule légèrement vers l'entrée de chlore afin que la vapeur puisse se condenser plutôt de ce côté-là que trop loin dans le tube.

- L'antimoine, chauffé dans un tube où passe du chlore, réagit de manière évidente. En fonction des quantités et de la température, il se forme soit un trichlorure $SbCl_3$ à consistance butyreuse ou un pentachlorure $SbCl_{5}$, liquide jaune qu'on recueille en refroidissant dans un bain de glace et sel. Ce liquide se décompose aussitôt qu'il est mis en contact avec l'eau. La réaction entre le chlore et l'antimoine peut également s'observer à froid, mais de manière moins évidente. Dans ce cas, il faut utiliser de l'antimoine en poudre placé dans un flacon où l'on fait passer le chlore.

- L'arsenic en poudre, projeté dans un grand flacon de chlore, y brûle, mais de manière discrète, contrairement à ce que laissent penser la plupart des ouvrages qui signalent cette expérience. En fait, on ne voit qu'une production instantanée de fumées blanches.

- S'il est maintenu dans un courant de chlore et éventuellement légèrement chauffé, le phosphore rouge s'enflamme un peu comme le phosphore jaune. Il se forme un trichlorure de phosphore qui peut être recueilli liquide dans un flacon refroidi si l'on utilise assez de phosphore au départ. N'utiliser que du matériel rodé et non des bouchons en caoutchouc.

- On fait passer un courant de chlore sur une nacelle allongée en porcelaine dans laquelle on a fait chauffer à 200° une ou deux gouttes de Hg, la nacelle étant elle-même contenue dans un tube en verre de type boro 3.3. Une flamme blanche apparaît à la surface du mercure et il se produit du chlorure mercurique très toxique. Prévoir la récupération des substances en conséquence. Si une goutte de mercure est versée dans un grand flacon rempli de chlore et remuée dans celui-ci, elle se ternit rapidement et laisse, derrière elle, des traces filamenteuses dues à la formation du chlorure mercurique. Il y a donc déjà réaction à froid.

- Au milieu d'un tube de céramique, placer (en l'y poussant à l'aide d'un gros agitateur en verre) un mélange homogène de $C + TiO_2$ en d'égales proportions. Chauffer au rouge à l'aide d'une rampe et faire passer Cl_2 dans le tube. La fumée blanche qui s'échappe (tetrachlorure de titane) est recueillie dans un vase après avoir été fortement refroidie au réfrigérant. Ce tétrachlorure fume à l'air et se dissout dans l'eau. Si on en fait une dissolution chlorhydrique et qu'on ajoute du zinc, il se forme des cristaux violets de chlorure de titane.

- On dispose de l'anhydride chromique dans un entonnoir à robinet de 100 ml (robinet ouvert). La sortie

rodée de cet entonnoir pénètre dans un dispositif de refroidissement tel qu'un réfrigérant vertical muni, à son extrémité basse, d'un petit flacon de récupération (prévoir également une sortie supplémentaire des gaz nocifs vers l'extérieur). Par la partie supérieure de l'entonnoir et en n'utilisant que des pièces en verre rodé, on fait arriver du chlore bien desséché par passage préalable sur $CaCl_2$. L'entonnoir se remplit d'un gaz rouge qui s'écoule vers le bas avec un peu de liquide qui n'est autre que du chlorure de chromyle. Cette expérience marche cependant moins bien que la même effectuée à l'aide de chlorure d'hydrogène gazeux en lieu et place du chlore (voir plus loin).

- On fait passer du chlore sur du soufre fondu contenu dans un tube à boule terminé par un rodage prolongé par une allonge conduisant vers un petit flacon récepteur refroidi par de l'eau glacée. On recueille un liquide rougeâtre d'une odeur infecte qui est du chlorure de soufre, soluble dans le benzène ou le chloroforme. Beaucoup d'ouvrages de chimie semblent laisser croire que l'expérience peut être faite avec un tube et un condenseur munis de bouchons en caoutchouc. C'est inexact. A la rigueur, si on ne dispose pas d'un système rodé, on peut utiliser des bouchons en liège. Mais cela ne garantit pas l'étanchéité et le chlorure de soufre répand d'importantes fumées toxiques à l'air libre. Donc...

IMPORTANT CONSEIL DE PRUDENCE

Le moment semble particulièrement bien choisi pour donner un conseil qui relève du simple bon sens : lorsqu'on ne dispose pas du matériel adéquat, il vaut mieux renoncer à faire une expérience plutôt que de tenter l'aventure en prenant des risques inutiles !

- On fait passer Cl_2 dans de l'eau bouillante puis, de là, dans un tube réfractaire porté au rouge. Il en sort du HCl qui résulte de la combinaison entre le chlore et l'eau. Pour mettre cet acide en évidence, on peut faire barboter le gaz à la sortie du réfractaire dans un drechsel (ou un tube en U) contenant un peu d'eau et du carbonate de calcium. Ce dernier sera attaqué. On peut ne pas utiliser le carbonate de calcium et montrer l'acidité du liquide en utilisant un réactif coloré comme le rouge de bromothymol ou le vert de bromocrésol qui ne se décolorent pas en présence du chlore qui polluera immanquablement l'eau contenue dans le drechsel. Dans la pratique, il faut tenir compte d'autres difficultés. La principale est que la pression existant dans le ballon où l'eau doit bouillir pousse le chlore à se dégager non dans ce ballon, mais par l'entonnoir à robinet qui surmonte l'appareil à chlore afin de l'alimenter en acide. Avant chaque ouverture du robinet de cet entonnoir, il faut donc utiliser une poire à air aspirante-refoulante afin de créer une surpression dans cet entonnoir. C'est à cette seule condition -jamais signalée dans les manuels- que l'acide pourra s'écouler afin de permettre la production du chlore. Une autre difficulté consiste à éviter que de la vapeur d'eau se condense et s'accumule dans le tube reliant le ballon au tube réfractaire. Pour ce faire, il faut imposer à ce tube une courbure vers le haut. Pour éviter également que de la vapeur d'eau se condense dans le tube réfractaire et s'écoule dans le drechsel, il faut donner à ce tube réfractaire une légère inclinaison qui fera redescendre l'eau condensée vers le point le plus chaud où l'eau éventuellement condensée se transformera à nouveau en vapeur réagissant avec le chlore.

- Dans un tube à boule, on fait passer du chlore sec sur de l'oxyde de calcium (chaux vive) fortement chauffé. Après refroidissement, on précipite la substance dans une large éprouvette remplie de quelques centimètres d'eau et on laisse décanter. Puis on y verse quelques gouttes de nitrate d'argent. Un précipité blanc devenant rapidement mauve au soleil montre qu'il s'est formé du chlorure de calcium. On peut également constater pendant l'expérience qu'au sortir du tube on a de l'oxygène qui rallume un morceau de bois n'ayant plus qu'un point d'ignition. La même expérience peut être réalisée avec de l'oxyde de magnésium. Il se formera alors du chlorure de magnésium.

- On commence par préparer un précipité de chlorure de mercurammonium en versant un excès d'ammoniaque dans une solution aqueuse de chlorure de mercure II. On le laisse se déposer et on verse le surplus de liquide. On filtre sur papier filtre fin et on lave à l'eau distillée pour éliminer une partie de l'ammoniaque. On découpe le papier filtre de manière à ne garder que la partie où le précipité s'est accumulé. On place ensuite ce découpage dans un grand flacon et on y fait arriver du chlore gazeux. Au début se dégagent parfois des fumées blanches de chlorure d'ammonium. Ensuite, le précipité s'échauffe et se liquéfie. Je n'ai pas pu observer son inflammation décrite par certains auteurs.

- On fait passer Cl_2 sec sur du soufre en poudre. Il se forme peu à peu un liquide jaune, le protochlorure de soufre S_2Cl qui a la propriété de dissoudre P, de se décomposer par H_2O et d'attaquer beaucoup de

métaux avec violence. L'expérience est très lente, voire insatisfaisante ; mais elle se conduit mieux en plein soleil (ou sous lampe UV), ce que la plupart des auteurs ne signalent pas. Utiliser un long tube dans lequel on aura étiré le soufre en poudre pour augmenter la surface de contact semble préférable à utiliser un tube à boule dans lequel le soufre sera ramassé en un tas. Il faut arrêter l'opération avant que tout le soufre ait disparu. Si on recueille le protochlorure et qu'on y fait barboter Cl_2, il se transforme alors en chlorure de soufre, liquide rouge de formule SCl.

- Faire passer Cl_2 bien sec dans un ballon rempli de 50 gr d'urée et plongé dans un bain d'huile à 140° c'est-à-dire à une température légèrement supérieure au point de fusion. On obtiendra divers produits dont chlorure d'hydrogène, chlorure d'ammonium, azote et acide cyanurique.

- On place un peu de naphtaline dans un tube à boule et on y fait passer un courant de chlore. Peu à peu, la naphtaline se liquéfie en formant une huile épaisse jaunâtre bien soluble dans l'éther. Dans certains cas, il faut très légèrement chauffer la naphtaline pour amorcer la réaction.

9.3. HCl

- Faire passer du gaz HCl sur de l'urée mise dans un tube en U (attention de ne pas boucher le tube). L'urée se liquéfie en se transformant en chlorhydrate d'urée. On observe un échauffement. Cette substance est très soluble dans l'eau.

- On fait passer une grande quantité de HCl sec sur du camphre naturel. Peu à peu, le camphre se transforme en une huile jaunâtre. On élimine les morceaux de camphre qui restent et on chasse complètement HCl puis on ajoute de l'eau. Il se reforme HCl (vérifier que le liquide est acide et donne un précipité blanc bleuissant au soleil avec $AgNO_3$) et du camphre quasi insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool.

- Dans un tube en céramique, on place une longue nacelle en porcelaine dans laquelle on a mis une fine couche de poudre de fer. On la pousse dans le tube à l'aide d'un agitateur en verre. On chauffe le tube au rouge puis on fait passer dedans du HCl bien desséché par H_2SO_4 concentré. Après refroidissement, on dissout la couche qui s'est formée sur le fer et on constate qu'elle donne les mêmes précipités avec NaOH, NH_4OH et ferrocyanure que le chlorure ferreux.

- On fait passer HCl gazeux sur des morceaux de nickel chauffés au milieu d'un long tube en porcelaine Certaines pièces de monnaie démonétisées, coupées à la pince, conviennent très bien car elles sont faites de nickel presque pur. Le métal se recouvre de chlorure de nickel anhydre jaune qu'on peut dissoudre dans l'eau et faire réagir avec divers réactifs (voir tableau au chapitre 19).

- On fait passer HCl bien sec dans un tube à boule chauffé où on a placé du chlorure de cobalt. Ce dernier se transforme en chlorure cobalteux bleu $CoCl_2$.

- Dans un tube en U placé dans un bac contenant un mélange eau/glace, on verse des cristaux de $CuCl_2$ puis on fait passer HCl gazeux bien sec. Le sel verdit puis des taches de couleur grenat y apparaissent, formées d'acide cupritrichloridrique.

- On fait passer du gaz chlorhydrique bien sec sur de l'anhydride chromique contenu dans un tube à boule rodé auquel est fixé un réfrigérant. A froid, mais de préférence en chauffant légèrement l'anhydride, on recueille, sous forme liquide, les vapeurs rouges qui se forment. Ce liquide rouge très sombre est du chlorure de chromyle. Attention : tous les appareils et joints doivent être en verre rodé et teflon car le chlorure de chromyle attaque le caoutchouc et bien d'autres substances. Prévoir également un dispositif pour permettre la sortie extérieure du surplus des gaz nocifs.

- On procède au montage suivant : au centre, on place un tube réfractaire dans lequel on introduit de l'oxyde de chrome vert. D'un côté du tube, on prévoit de faire arriver ensemble de l'air (au moyen d'une pompe d'aquarium) et du HCl gazeux. A l'autre extrémité du tube, on place un drechsel contenant de l'eau teintée d'une encre colorée qui ne se décolore pas avec HCl mais bien avec Cl_2. On commence par faire chauffer le tube au rouge dans la zone où se trouve l'oxyde vert. Ensuite, lorsque le tube est rouge, on lance la réaction produisant HCl et, en même temps, la petite pompe à air. Très vite, on remarque que l'eau du drechsel se décolore parce qu'il se dégage du chlore.

9.4. SO_2

- Dans un tube, faire passer SO_2 sur C porté au rouge et faire passer le gaz qui s'échappe dans de l'eau de chaux. On constate la formation de soufre et CO_2.

- Dans un tube boro 3.3, faire passer SO_2 sur de l'oxyde puce de plomb brun (PbO_2). Il y a incandescence et transformation en sulfate de plomb blanc.

- On remplit un grand flacon sec de SO_2 par déplacement compte tenu que SO_2 est plus lourd que l'air. On y glisse ensuite un ruban de Mg enflammé. La combustion continue et, tandis que le flacon se remplit de vapeurs blanches, des taches jaunes de soufre se déposent sur ses parois. On bouche le flacon et on laisse à la vapeur le temps de se condenser à son tour sur les parois du flacon sous forme d'une poudre blanche. Ensuite, on aère fortement le flacon et on y fait couler un peu d'eau qu'on fait passer sur toute sa surface interne. Le liquide se révèle alors alcalin. Si le flacon n'avait pas été aéré, le SO_2 qu'il aurait encore pu contenir se serait transformé en H_2SO_3 qui aurait pu neutraliser l'hydroxyde de magnésium, faussant les résultats de l'expérience. Cette dernière remarque préoccupe rarement les auteurs et montre bien, par conséquent, le genre d'imprécisions dont peuvent être victimes les expérimentateurs qui se heurtent alors à des résultats à première vue inexplicables.

- On fait passer SO_2 dans un tube où l'on chauffe à 100° du carbonate de calcium. Il se forme du soufre, du CO_2 et du sulfate de calcium.

- On fait passer SO_2 dans un tube où l'on a placé du peroxyde de baryum. On observe une incandescence avec une flamme en surface. Le tube se brise souvent lors de son refroidissement tant la chaleur dégagée est importante lors de la réaction.

- Faire passer SO_2 sur MnO_2 chauffé au rouge dans un tube. Faire ensuite dissoudre le contenu du tube dans H_2O, laisser reposer ou filtrer et additionner d'un peu de $BaCl_2$ en solution. On obtient un précipité blanc de sulfate de Baryum. Le filtrat réagit avec NaOH, ferrocyanure etc. car il s'est formé du sulfate de manganèse.

- Faire passer SO_2 sur de la poudre de fer chauffée dans un tube en silice. Il se forme d'abord du sulfate de fer vert puis du sulfure de fer noir qui réagit ensuite avec HCl pour donner H_2S ce qu'on vérifie avec un papier à l'acétate de Pb qui devient noir. Au moment ou le Fe réagit avec SO_2 il peut y avoit un petit flash ou des étincelles.

- Faire passer du SO_2 sur de l'étain chauffé à température de fusion. Ce dernier devient noir, puis solide. On peut constater ensuite, en plongeant cette matière dans HCl, qu'il s'est formé un sulfure, lequel produit, avec l'acide, du H_2S aisément identifiable à l'odeur ou à l'aide d'un papier filtre mouillé d'une solution d'acétate de plomb.

9.5. NH_3

- Faire passer NH_3 légèrement humide sur $CaCl_2$ bien desséché. Ce dernier "fond" très rapidement en formant un chlorure ammoniacal qui peut être, ensuite, décomposé par la chaleur. C'est pourquoi $CaCl_2$ ne peut être utilisé pour dessécher NH_3.

- Faire passer, à froid, NH_3 bien desséché sur du chlorure d'aluminium anhydre. On voit apparaître des volutes de fumée blanche et on constate un fort échauffement. La substance se liquéfie et tapisse le verre, rendant son nettoyage difficile mais pas impossible (employer, pour ce faire, HCl, HNO_3 ou eau régale).

- Faire passer NH_3 bien sec sur du phénol. Ce dernier se liquéfie et devient rouge en formant une substance colorante appelée coralline. Le chimiste Wurtz disait d'exécuter cette expérience en faisant passer un fort courant d'air dans de l'ammoniaque concentrée avant de le faire pénétrer dans le flacon de phénol sans avoir été préalablement desséché. C'est peut-être pour cette raison qu'il signalait une coloration bleue que, pour ma part, je n'ai pas observée.

- On fait passer NH_3 sec dans un tube en verre chauffé modérément et dans lequel on a placé un peu de CuO. Il se dégage H_2O en vapeur ainsi que N_2. Dans le tube, il reste du cuivre rouge en poudre. Il faut

éviter de monter trop fortement en température car d'une part il pourrait se former un azoture détonnant et, d'autre part, le tube resterait définitivement coloré en rouge.

- On prend de gros cristaux de sulfate de nickel qu'on fait chauffer dans une éprouvette en tournant celle-ci tout en la maintenant relativement horizontale. Les cristaux deviennent jaunes tandis que de la vapeur d'eau s'en dégage. Veiller à éliminer toute la vapeur d'eau du tube puis placer ces cristaux dans un tube en verre dans lequel on fait passer NH_3 bien sec. La couleur jaune des cristaux passe lentement au mauve-violet par formation d'une combinaison ammoniacale. Parfois, il faut attendre que l'expérience soit terminée pour que la coloration s'intensifie et gagne la totalité des cristaux. Une expérience un peu semblable peut se faire en phase liquide : on dissout des cristaux de sulfate de nickel dans de l'ammoniaque pas trop concentrée puis on verse dans le flacon de l'alcool absolu. Il y a formation d'une combinaison ammoniacale différente de la précédente car blanche. On laisse reposer et on observe que le dépôt devient mauve comme dans l'expérience en phase gazeuse.

- On commence par faire chauffer du sulfate de cuivre dans une éprouvette en verre jusqu'à ce qu'il soit devenu complètement blanc, c'est-à-dire anhydre. Ce sel est ensuite largement étalé dans un tube en verre où l'on fait passer un courant de NH_3 sec. Il est utile de faire un peu tourner le tube pendant l'expérience. Il se produit un composé bleu indigo avec forte élévation de température et augmentation du volume de la substance. Cette combinaison se dissout dans l'eau et peut même être fondue dans un tube à essai. Dans ce dernier cas, il se dégage de l'eau, de l'ammoniac et du sulfite d'ammonium qui se condense sur les parois. Le résidu, d'abord noir, devient rouge cuivre en refroidissant. C'est un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre qu'on peut nettoyer avec HNO_3.

- On fait passer NH_3 bien sec dans un tube en porcelaine où l'on a mis du carbone et qu'on chauffe au rouge. Le tube doit être long et bien refroidi à son extrémité ou prolongé par un long tube en PVC qui servira de refroidisseur. Après une minute ou deux, on cesse de chauffer et on attend que l'ensemble refroidisse. Puis on rince les tubes à l'eau distillée et on fait agir sur une solution d'acide picrique. Celle-ci jaunit d'abord davantage puis, chauffée, tire de plus en plus vers le rouge, ce qui indique la présence d'un cyanure d'ammonium. L'expérience est difficile à conduire et le cyanure peu aisé à mettre en évidence.

- Dans un tube à boule on l'on chauffe modérément de l'anhydride chromique (oxyde de chrome VI) on fait passer NH_3 bien desséché préalablement sur de la chaux vive. Il se produit d'abord un rougeoiement (voir illustration 47) puis une grande flamme lumineuse (voir illustration 48) tandis que de l'oxyde de chrome III vert se dépose sur les parois froides du tube.
Une expérience aux résultats identiques peut être conduite à froid d'une manière assez différente. On utilise, pour ce faire, en position verticale, un entonnoir doté d'une plaque en verre fritté sur laquelle on disperse de l'anhydride chromique. Par le tube habituel d'écoulement, on fait alors arriver du NH3 bien sec. L'anhydride devient peu à peu jaune et peut même s'enflammer en laissant derrière lui un résidu poudreux gris-vert.

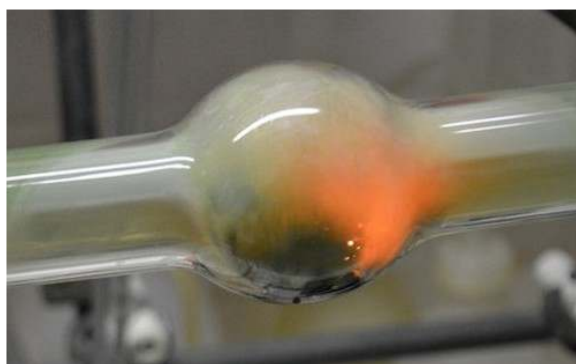


Illustration 47

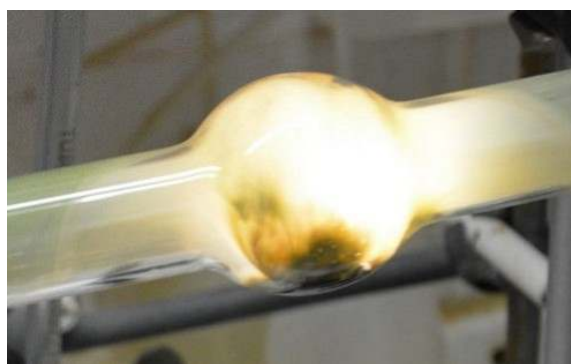


Illustration 48

- Dans un tube, on étale du chlorure de cobalt puis on y fait passer NH_3 bien sec. La substance solide change de couleur et devient blanc rosé en augmentant de volume. Versée dans de l'eau, elle produit un liquide de couleur verte et abandonne de l'oxyde de cobalt.

- On fait passer NH_3 bien sec sur du sulfate de manganèse anhydre. Après quelques minutes, on verse ce solide dans de l'eau. On voit alors se former un dépôt jaunâtre de protoxyde.

- Dans un tube à boule, on fait chauffer du sodium jusqu'à ce qu'il commence à fondre et on fait alors passer sur lui un courant de NH3 bien sec. On observe des fumées blanches puis une couche verte d'amidure de sodium apparaît. Ensuite, le métal s'enflamme. Le tube est généralement perdu par éclatement au moment de son refroidissement.

9.6. CO et CO_2

- Un papier filtre imprégné de chlorure d'or devient mauve si exposé à un courant de CO.

- Par réaction de l'hydroxyde de sodium sur une solution de chlorure de mercure II on prépare un précipité qu'on lave, qu'on sèche et qu'on chauffe jusqu'à obtenir un oxyde mercurique orange. On le place ensuite dans un tube à boule où on fait passer un courant de CO. Lorsque le tube est purgé, on chauffe modérément. L'oxyde change de couleur et dans le prolongement de la boule apparaît un voile grisâtre de fine couche de mercure.

- On fait passer un courant continu de CO dans un tube à boule où l'on chauffe du peroxyde de baryum. Un moment donné, il y a incandescence, puis la flamme diminue, se stabilise et continue jusqu'à ce que toute la matière se soit transformée.

- Dans un tube à boule, on place un peu de Fe_2O_3 qu'on chauffe fortement avant d'y envoyer un courant de CO. Le gaz qui s'échappe barbote dans de l'eau de chaux. Celle-ci se trouble rapidement, par suite de formation de CO_2 aux dépens de l'oxyde. L'oxyde rouge de départ est devenu de la poudre de fer noire.

- On utilise une grande cloche à tubulure qu'on renverse de telle sorte qu'on puisse faire arriver, par en bas, un courant de gaz carbonique qui va peu à peu remplir la cloche (ce qui peut être vérifié à l'aide d'une petite bougie). Un ruban de magnésium brûle là où la bougie s'éteint.

- Enflammer un morceau de sodium dans une cuiller à combustion et le plonger dans un grand récipient rempli de CO_2. Le sodium se consume alors sans flamme en captant O_2 et laissant C qui noircit les parois du flacon. L'expérience peut également se faire dans un tube à boule en chauffant le sodium sur lequel passe un courant de gaz carbonique.

- Faire passer un assez fort courant de CO_2 par le bas d'un tube au milieu duquel, sur un tampon pas trop serré, on a placé de très petits bouts de phosphore blanc. Le dessus du tube est fermé par un bouchon percé d'un trou laissant passer un tube effilé. Si le CO_2 parvient à transporter vers le dehors un peu de P, une flamme verte se verra au bout du tube effilé. Des entonnoirs à filtration pourvus d'une plaque en verre fritté conviennent parfaitement à ce genre d'expérience.

9.7. H_2S

- Dans une éprouvette tenue verticalement où l'on a mis du cuivre en poudre, on commence par faire passer un courant d'oxygène. Ensuite, on envoie une bouffée de H_2S. Aussitôt, le cuivre noircit.

- Dans un large tube en verre, on place, distants de plusieurs centimètres entre eux, un petit tas de cuivre en poudre et un autre de fer en poudre. A l'aide d'un petit vaporisateur, on humidifie le tube et les poudres. Enfin, on fait passer un courant de H_2S. Aussitôt, les deux métaux noircissent car il s'est formé, à froid, des sulfures. L'expérience peut également être faite en faisant passer sur les poudres métalliques du H_2S humidifié.

- On fait passer H_2S dans un tube où l'on a placé de la poudre de zinc qu'on chauffe à plus de 100°. On observe des points d'ignition ici et là dans cette poudre qui change peu à peu d'aspect. Cette poudre, mise dans HCl, dégage du H_2S. C'est du sulfure de zinc. Même expérience avec de la poudre de fer.

- On fait passer H_2S sur de petits morceaux de nickel que l'on a placés dans un tube de silice fortement chauffé. Le nickel se boursoufle et devient cassant.

- On fait arriver H_2S dans une éprouvette dans laquelle on a placé un peu d'anhydride chromique (trioxyde de chrome VI). La couleur du solide change progressivement. Parfois la réaction peut être vive et

provoquer l'incandescence.

- Dans un tube à boule on l'on chauffe modérément de l'anhydride chromique (oxyde de chrome VI) on fait passer H_2S bien desséché par du chlorure de calcium. Il se produit d'abord un rougeoiement puis une grande flamme lumineuse tandis que du sulfure de chrome, de l'oxyde de chrome III vert et du soufre jaune se déposent sur les parois froides du tube.

- On fait passer H_2S sur de l'oxyde de magnésium chauffé dans un tube à boule. Il se forme du sulfure de magnésium que l'on teste au moyen de HCl et d'un papier filtre imprégné d'acétate de plomb.

- Dans un mortier, on écrase rapidement moitié-moitié de NaOH et $Ca(OH)_2$ de manière à obtenir une poudre homogène qui n'aura pas le temps d'absorber de l'humidité. A l'air libre, par un fin tuyau, on dirige sur elle un jet continu de H_2S. On voit aussitôt la poudre changer de couleur et s'échauffer très fortement. La placer, donc, dès le départ, sur une pierre ou une brique réfractaire. Ne pas faire en milieu confiné, comme par exemple un tube à boule, car la matière pourrait faire éclater ce dernier.

- Dans un tube d'un diamètre ne dépassant pas 12 mm, on place un peu de poudre noire de dioxyde de plomb (PbO_2) et on y fait passer, à température ordinaire, un courant de H_2S. Aussitôt le dioxyde se transforme en sulfure.

9.8. NO et NO_2

- On fait passer NO sur du cuivre en poudre chauffé légèrement dans un tube en verre. La poudre, rouge au départ, devient immédiatement noire car il se forme de l'oxyde de cuivre.

- On fait passer du NO dans un tube en verre où l'on chauffe assez fortement du zinc en poudre. Brusquement, ce dernier produit une belle flamme bleue et une abondante fumée blanche.

- On fait passer du NO_2 (obtenu par un nitrite alcalin + H_2SO_4) sur de la poudre de cobalt légèrement chauffée dans un tube pyrex. Le cobalt devient rougeoyant et se maintient tel tant que du NO_2 est envoyé et que l'oxydation n'est pas achevée.

- On fait arriver, par déplacement, du NO dans un grand flacon afin qu'il se transforme en NO_2 et on plonge aussitôt dedans un ruban de magnésium enflammé. Ce dernier continue à brûler en produisant de l'oxyde de magnésium blanc qui se dépose sur les parois du flacon.

9.9. ACETYLENE

- Dans un tube où l'on a placé un morceau de sodium, on fait passer un peu d'acétylène puis on chauffe légèrement. Le sodium forme alors une boule rouge feu qui, une fois refroidie, se présente noire. Il s'est formé de l'acéthylure de sodium qui, mouillé, régénère de l'acéthylène. Même s'il est fait d'un solide pyrex, le tube en verre est généralement perdu par éclatement au moment de son refroidissement du fait des contraintes thermiques exercées en un point d'une surface relativement modeste.

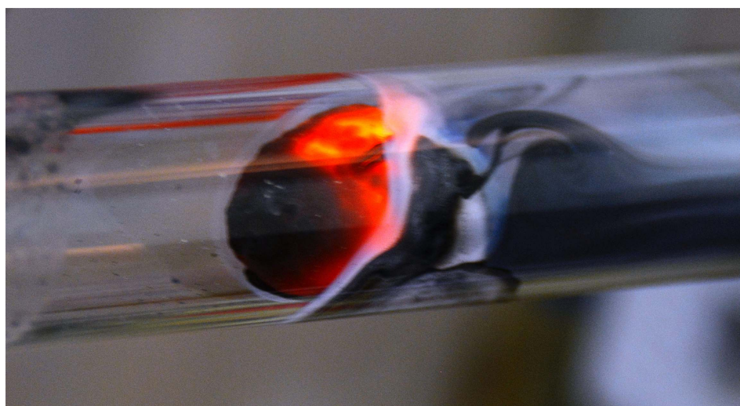


Illustration 49

9.10. COMBUSTION DANS H_2O EN VAPEUR

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on fait bouillir une petite quantité d'eau. Un ruban de magnésium enflammé tenu au moyen d'une pince continue à brûler quand il est plongé dans le col du ballon, en contact avec la vapeur d'eau. Le résidu blanc qui reste au bout de la pince est mélangé à un peu d'eau froide. Elle se révèle aussitôt alcaline..

9.11. COMBUSTION DANS DES VAPEURS D'ACETONE OU D'ALCOOL

- On ne peut passer à côté de l'expérience bien connue de la "lampe sans flamme". Pour la réaliser, on utilise un verre à pied ou un bécher, dans lequel on place un fond d'alcool ou d'acétone. Il est nécessaire que les vapeurs de ces substances emplissent complètement le volume d'air situé par dessus. Une fine spirale de cuivre est suspendue et fixée à un carton échancré qui sera posé sur les bords du vase de manière à le recouvrir tout en permettant les échanges gazeux grâce à l'échancrure. La spirale doit s'approcher assez près du liquide sans le toucher. On commence par chauffer la spirale et, quand elle est rouge, on la place dans le bécher. Elle continuera à rester rouge aussi longtemps que le mélange air/liquide se fera correctement. C'est une expérience délicate qui ne fonctionne pas toujours bien. Diverses conditions doivent en effet être réunies et il est parfois nécessaire de faire varier le diamètre de la spirale, la quantité de liquide, la forme du vase, sa hauteur, la température du liquide, la surface de l'échancrure... Bref, de nombreux essais sont nécessaires et le résultat n'est jamais garanti, contrairement à ce que laissent supposer certains chimiste !

- Au moyen d'une petite pompe, on fait passer de l'air dans de l'alcool méthylique puis, de là, dans un tube réfractaire rempli de pierre ponce que l'on chauffe progressivement. Au-delà du tube, les gaz vont barboter dans un peu d'eau. Lorsque le tube réfractaire devient rouge, on entend dans celui-ci de petites explosions sourdes. On arrête alors l'expérience et l'on constate que l'eau s'est chargée de formol.

10. REFRIGERATION OU CHAUFFAGE D'UN GAZ

REMARQUES PRELIMINAIRES

Liquéfier un gaz, dans un laboratoire amateur ou scolaire, n'est pas une chose aisée. Il faut en tout cas travailler avec de grandes quantités de gaz et, en conséquence, utiliser un générateur en proportion. Il faut aussi disposer de moyens de réfrigération qu'on trouve rarement dans le commerce. Une cloche tubulée, placée avec sa tubulure vers le bas et accueillant en son centre un serpentin vertical dont la partie inférieure passera au travers d'un bouchon placé dans la tubulure peut être un excellent appareil de réfrigération si elle est remplie d'un mélange réfrigérant adéquat. Un appareil à serpentin, basé sur la même idée, peut être commandé à un souffleur, mais un simple bidon en PVC dont on a découpé le fond peut tout aussi bien faire l'affaire.

- Dans un grand erlenmeyer (1 L au moins) verser une bonne quantité de sulfite de sodium et l'imprégner d'eau jusqu'à ce qu'il nage dans celle-ci, mais pas davantage. Y laisser couler H_2SO_4 concentré par une ampoule à robinet afin de produire une grande quantité de SO_2. Le gaz, préalablement desséché, pourra être recueilli liquide grâce à une forte réfrigération obtenue par un mélange de $CaCl_2$ + glace pilée.

- Pour préparer une grande quantité de NO_2 au départ de nitrite de sodium sur lequel on fera tomber H_2SO_4 concentré, on utilisera un ballon de 1 L et un entonnoir à acide d'un volume minimum de 250 ml. On fera d'abord passer le NO_2 dans un réfrigérant à eau classique puis dans un long serpentin placé dans un mélange de glace + $CaCl_2$. Le gaz se condensera sous forme d'un liquide bleu.
Si ce liquide est ensuite vidé dans de l'eau glacée, il se formera deux couches : une jaune d'acide nitrique et une bleue d'acide nitreux. Parfois la couche jaune ne se forme pas et il y a libération de NO_2. D'où l'importance d'effectuer ce mélange à l'air libre en retenant sa respiration ! On peut également verser le gaz liquide dans du benzène autant que possible refroidi lui aussi. On observe alors que le liquide prend peu à peu une coloration verte.
Même expérience encore avec NO_2 produit pur au moyen de nitrate de plomb chauffé. Le flacon (de préférence une grande éprouvette pyrex) où se trouvait le nitrate peut être nettoyée et récupérée ensuite par trempage dans l'eau suivi d'un trempage dans l'eau régale.

11. REACTIONS A FROID (LIQUIDES + SOLIDES ET LIQUIDES + LIQUIDES)

11.1. REACTIONS AVEC DES METAUX OU DES METALLOIDES

Sodium :

- On place de petits morceaux de sodium dans un flacon hermétiquement bouché contenant CS_2 et on laisse digérerà l'ombre et au frais. Les fragments de sodium se recouvrent d'une couche noire qu'une agitation fait tomber au fond du flacon. On poursuit l'expérience de longues semaines afin d'obtenir une grande quantité de ces particules noires. Enfin, on retire du flacon le sodium non transformé puis, dans deux cristallisoirs, on laisse évaporer le CS_2 après avoir partagé le liquide bien agité au préalable en deux parts plus ou moins identiques afin d'obtenir deux quantités plus ou moins égales de masse noire. Dès que le sulfure de carbone s'est évaporé dans le premier cristallisoir, on verse par-dessus de l'alcool éthylique. On obtient ainsi un liquide rouge. Lorsque le CS_2 s'est évaporé dans le second cristallisoir, on attend quelques minutes et on constate que les particules noires sont très déliquescentes car elles absorbent visiblement l'humidité atmosphérique. On les noie ensuite dans l'eau et on constate que celle-ci prend une couleur rouge rubis. Cette solution aqueuse colore fortement la peau et il faut donc prendre des précautions. Divers acides dont HCl donnent dans ce liquide un précipité jaune brun de C_3S_2 qui est insoluble dans CS_2 et qui se dissout sans altération dans les hydroxydes alcalins en y redonnant sa couleur rouge.

- On remplit d'eau un grand plat en terre cuite et on y laisse tomber un fragment de sodium. Celui-ci prend rapidement l'apparence d'une bille de couleur blanche et brillante qui tourne un peu en tous sens sur la surface de l'eau en émettant un petit chuintement permanent et en laissant échapper un peu de vapeur. En fait, il s'agit de vapeur d'eau causée par la forte température atteinte au niveau du métal. Si on a eu soin de mélanger auparavant un indicateur coloré adéquat, on voit que le sodium laisse derrière lui une traînée colorée correspondant à la création de NaOH qui se dissout immédiatement dans l'eau. La fin de l'expérience peut être dangereuse. En effet, le globule de sodium a tendance à venir s'accrocher au bord du plat puis à éclater. Il faut ne pas se tenir trop près pour éviter les projections. Si le plat était en verre, il risquerait lui même d'éclater à cause du point de chaleur important causé à cet endroit précis.

- On remplit d'eau un grand plat en verre ou même en PVC et, à la surface de cette dernière, on dépose un papier filtre bien épais d'une dizaine de centimètres de diamètre qui, rapidement, s'humecte d'eau sans toutefois couler. On pose un petit morceau de sodium sur ce papier filtre qui, en l'immobilisant, le fait s'enflammer. La flamme est jaune. Le résultat de l'expérience est assez semblable à la précédente. Attention toutefois à la fin de l'expérience ou à la possible perforation du papier, ce qui pourrait libérer le sodium ou le faire éclater.

Fer, Zinc, Cuivre, Nickel, Etain, Plomb :

- Un clou, plongé dans une éprouvette contenant HCl ou H_2SO_4 moyennement concentrés dégage de l'hydrogène et forme un chlorure ou un sulfate qui colorent peu à peu le liquide. Le carbone contenu dans l'acier est également libéré sous forme de particules noires.

- Un grand clou, genre pointe de Paris, maintenu par un mince fil de fer, est plongé tout entier dans une éprouvette contenant de l'acide nitrique fumant. Rien ne semble se passer. On l'en retire et le plonge aux 4/5 dans une autre éprouvette d'acide nitrique moyennement concentré. Rien ne se passe encore. On touche ensuite la tête du clou à l'aide d'un fil de cuivre bien décapé au préalable au papier émeri. Aussitôt, une réaction énergique se produit et il y a dégagement de vapeurs rouges toxiques. Cette expérience illustre le phénomène dit de "passivité du fer".

- Un clou, placé dans une solution de sulfate de cuivre, semble rouiller rapidement. En fait, la couche brune qui se forme et s'en détache est constituée de cuivre. Peu à peu, la solution de départ change de couleur.

- Dans une grande éprouvette (+/- 3 cm de diamètre) on verse 5 cm d'une solution aqueuse de thiocyanate de sodium (sulfocyanure de solium). On verse ensuite, par-dessus et en agitant bien, 1ml d'eau oxygénée et 1 ml d'acide chlorhydrique concentré. Il est possible que le liquide mousse. Bien l'agiter pour éviter autant que possible que ce dégagement de bulles continue. Laisser ensuite tomber dans l'éprouvette une spirale de fer. Cette-ci va produire un abondant écoulement rouge sang qui teintera bientôt tout le liquide.

- On fait couler un peu d'acide bromhydrique dilué sur de la poudre de fer. De l'hydrogène se dégage. Le liquide, dilué, précipite en blanc par le nitrate d'argent. Ce précipité est soluble dans NH_4OH.

- Dans une eau de brome bien concentrée, on verse une bonne quantité de limaille de fer et on place sur un agitateur magnétique. Un changement de couleur se produit rapidement et, peu à peu, la solution verdit. Il faut ensuite la filtrer pour obtenir une solution de bromure de fer verte dont on peut chasser le brome en surplus en la portant à ébullition.

- Une lame de zinc réagit vivement avec HCl ou H_2SO_4 moyennement concentrés. Il y a un dégagement abondant d'hydrogène mais le liquide ne change pas de couleur.

- Dans une éprouvette, on place une lame de zinc et du soufre en poudre puis on verse, par-dessus, un peu de HCl. Le dégagement d'hydrogène commence aussitôt, mais bientôt on perçoit également l'odeur d'oeuf pourri du H_2S.

- Une lame de zinc réagit lentement dans une solution aqueuse d'anhydride chromique en produisant de l'oxyde de chrome III vert qui se dépose peu à peu.

- Placer du zinc dans de l'acide formique. A froid la réaction est très faible. Il faut chauffer pour que des torrents de gaz s'échappent. Il se forme alors du formiate de zinc en partie insoluble dans le liquide.

- Quelques morceaux de zinc sont placés dans HNO_3 concentré. L'attaque est rapide, avec dégagement de vapeurs rutilantes ($NO_2 + N_2O_4$). On laisse la réaction s'achever et on constate, par réactif de Nessler, la présence d'ions ammonium dans le liquide.

- Le Zn réagit légèrement dans une solution de HI.

- Dans un flacon où l'on a mis de la poudre de zinc, on verse une solution aqueuse de SO_2.Celle-ci se colore assez rapidement en jaune du fait de la formation d'hydrosulfite de ou dithionite de zinc. On en verse un peu dans une solution de sulfate de cuivre. Aussitôt du cuivre en fines particules se précipite. La même substance réduit les sels des métaux lourds et décolore lentement l'indigo.

- On place une lame de zinc dans une solution de molybdate d'ammonium. Tandis que la lame se recouvre d'une pellicule noire, le liquide devient bleu, puis vert et, enfin, noir.

- On fait couler un peu d'acide bromhydrique dilué sur de la poudre de zinc. De l'hydrogène se dégage. Le liquide, dilué, fait un précipité blanc avec le nitrate d'argent et ce précipité se dissout dans NH_4OH.

- Découper une languette de zinc et la suspendre avec un fil dans une éprouvette à pied où se trouve une solution concentrée d'acétate de plomb. La languette va se recouvrir de cristaux de Pb (arbre de diane) qu'on fera tomber au fond en secouant. Au final, il y aura de l'acétate de zinc et du Pb. Pour éviter la formation d'un sous-sel insoluble ou de carbonate de plomb engendré par l'acide carbonique de l'air, qui ralentiraient ou stopperait l'action, il est bon d'ajouter un peu d'acide acétique au mélange. Une expérience semblable peut être réalisée avec une solution aqueuse chaude d'iodure de plomb.

- On place une lame de zinc dans une solution d'un sel de cadmium. Un dépôt de cadmium apparaît peu à peu sur le zinc. Détaché de celui-ci et mis en contact avec HCl puis du sulfure de sodium, il donne un précipité jaune de sulfure de cadmium.

- Dans une grande éprouvette, on place un peu de zinc en poudre et on recouvre largement de teinture d'iode, c'est-à-dire d'iode en solution dans de l'eau à laquelle on a ajouté un peu de KI. Lentement, la teinture d'iode se décolore et l'on observe la formation d'une sorte d'amalgame de zinc, léger et flottant.

- Voici une expérience très curieuse... On trempe une lame de zinc dans une solution de chlorure de mercure II mélangée de HCl. Le HCl décape le zinc et le sel forme un amalgame à la surface du métal. Après un certain temps, quand la lame a pris une teinte grise uniforme et qu'il ne se dégage plus guère de bulles de H_2, on la rince et on la place dans de l'acide sulfurique dilué. Rien ne se passe. Si on la touche alors sous la surface du liquide à l'aide d'un fil de cuivre bien décapé au préalable au papier émeri, c'est à la surface du cuivre et non du zinc que H_2 se dégage !

- Dans une éprouvette large, on verse du cuivre en poudre. Par-dessus, on verse ensuite de la teinture d'iode (eau + iode + KI). Lentement, cette dernière se décolore et il se forme des iodures.

- Dans une éprouvette équipée d'un rodage avec bouchon en verre, on place un morceau de tuyau de cuivre et on verse, par-dessus, une solution de sulfure d'ammonium jaune. On ferme hermétiquement et on attend plusieurs jours. Lentement, le liquide se décolore jusqu'à devenir complètement incolore, tandis qu'une couche de sulfure de cuivre noir se détache du tuyau et tombe dans le fond de l'éprouvette. Il est utile de mélanger (secouer) de temps en temps. La présence d'un peu de cuivre en poudre accélère l'opération.

- On dénude deux fils de cuivre de +/- 15 cm de longueur et d'un diamètre de 1 à 2mm. En les enroulant chacun autour d'une tige en verre, on forme deux spirales qu'on glisse chacune dans une éprouvette. On remplit la première d'une solution de sulfate de cuivre II et la seconde d'une solution de chlorure de fer III puis on bouche et on laisse agir une nuit. Le lendemain, on constate que les deux éprouvettes ont une teinte bleue.

- Dans deux béchers, on prépare deux solutions : une de H_2SO_4 et l'autre de nitrite de sodium. On glisse une lame de cuivre ou de la poudre de cuivre dans chacun des béchers. Il ne se passe rien. On verse en même temps le contenu des deux béchers dans un plus grand. Aussitôt il y a mousse abondante et le liquide devient bleu tandis que s'échappe un gaz rouge qu'il faut absolument éviter de respirer.

- A froid, le cuivre réagit avec HNO_3 mais il le fait différemment selon la concentration de l'acide. C'est pourquoi on recommande d'utiliser un acide d'une densité de 1,2 si l'on cherche à n'obtenir que du NO. A d'autres concentrations, on obtient soit directement du NO_2, soit un mélange de NO et de NO_2 qui correspond à du N_2O_3.

- Placer une languette de Cu dans une éprouvette où l'on a mis de l'eau de brome peu concentrée. Peu à peu, la coloration passe au vert. Si on utilise de l'eau bromée au maximum (en contact avec un excès de brome pendant plusieurs jours) et qu'on y place des morceaux de cuivre avant de bien boucher, la réaction est différente. Après de nombreuses heures, le liquide passe du rouge-orange au brun, puis au jaune terre de sienne, puis à un vert émeraude et enfin au bleu ciel. Il s'est formé une solution de bromure de cuivre. Si on évaporait dans le vide on obtiendrait des cristaux noirs de bromure de cuivre qui, chauffés, redonneraient du brome en se transformant en protobromure.
Voici une troisième manière de réaliser cette expérience : sur un peu de brome placé dans une petite capsule, on fait tomber un peu de poudre de cuivre. Une réaction se produit et on laisse disparaître le Br_2. Il reste une sorte de poudre noire qui, arrosée d'eau, donne une teinte blanche. Il va sans dire que cette dernière expérience doit être réalisée en plein air ou sous fort tirage...

- On place une languette de cuivre dans une solution de nitrate d'argent. Le cuivre se recouvre bientôt de

fines aiguilles d'argent tandis que le liquide bleuit par formation de nitrate de cuivre.

- On mélange un peu d'anhydride arsénieux à HCl dilué de moitié et on place dans ce liquide une large lame de cuivre. Cette dernière va devenir noire par dépôt d'arsenic sur sa surface.

- Le cuivre réagit à froid avec l'acide acétique en présence d'air. Il suffit, pour le constater, de verser un peu de vinaigre ou d'acide acétique sur une lame de cuivre. L'acétate de cuivre étant toxique, voilà pourquoi il ne faut jamais permettre à des aliments mélangés de vinaigre d'entrer en contact avec du cuivre.

- Le nickel réagit à froid de façon classique avec HCl et H_2SO_4 mais la réaction est faible s'ils sont peu concentrés.

- Le nickel réagit avec HNO_3 fumant à la manière du fer, en devenant passif. Autre ressemblance avec le fer : il est magnétique.

- Dans une éprouvette placée verticalement, on introduit un morceau de nickel, puis un peu d'eau et, enfin, un peu de brome. On bouche l'éprouvette à l'aide d'un bouchon pouvant aisément se soulever en cas de surpression dans le tube. La réaction met du temps pour se déclencher. Il faut parfois attendre un long moment puis agiter l'ensemble pour que la réaction, assez vive, s'amorce. Il est utile de remplir l'éprouvette de CO_2 pour éviter une réaction parasite avec l'air.

- L'étain réagit avec HNO_3. Des torrents de vapeurs rouge se dégagent et un “sel” blanc soluble dans KOH se dépose (acide métastannique). Certains auteurs disent que l'acide fumant ne réagit pas mais que sitôt que l'on ajoute un peu d'eau la réaction devient très exothermique et même lumineuse, chose que je n'ai jamais observée.

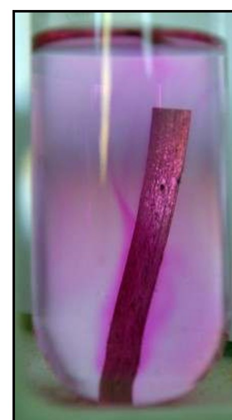
- Placer Sn en excès dans HCl concentré. L'attaque débute progressivement et va s'intensifiant avec production d'H_2. On fait bouillir brièvement pour chasser HCl et mettre un terme à la réaction qui peut durer plusieurs jours. A la fin, on verse dans une bouteille en y ajoutant peu d'eau ou HCl très dilué. Si l'on ajoutait trop d'eau, ce sel se décomposerait.

- Dans un petit creuset, on place un peu de brome puis on y laisse tomber deux granules d'étain. Très vite, l'étain est attaqué et il y a dégagement de fumées rouge et même de lumière. A la fin, il subsiste un liquide transparent que l'on peut diluer dans l'eau. C'est du bromure d'étain $SnBr_2$ qui réagit avec MnO_2 et H_2SO_4 pour redonner du Br_2.

- Le plomb réagit déjà à froid avec l'acide nitrique concentré.

Magnésium, Aluminium :

- Dans une éprouvette d'un diamètre d'au moins 25mm, on verse 5 à 6 cm d'eau distillée et 3 et 4 gouttes de phénolphtaléine. On y laisse tomber un ruban de magnésium de 5 cm de long. Très vite, la surface de celui-ci se colore en fuschia par suite de la formation d'hydroxyde (voir illustration 50).


Illustration 50

- Le magnésium réagit vivement à froid avec HCl et H_2SO_4 même dilués. Mais il réagit également avec beaucoup d'acides faibles, y compris l'eau pétillante (H_2CO_3).

- On verse de l'eau oxygénée sur de la grenaille de magnésium. Un dégagement de bulles est observé et, lentement, la grenaille se recouvre d'une pellicule blanche. Le liquide devient peu à peu très alcalin. Cette réaction perdure de très nombreuses heures.

- Des rognures de magnésium sont attaquées par de l'eau fortement bromée. Cette dernière perd peu à peu sa couleur en même temps qu'il se forme un bromure de magnésium.

- Un ruban de magnésium de quelques centimètres de long est placé dans de la teinture d'iode (iode

diluée dans H_2O additionnée de KI). Il faut de longues heures pour que le magnésium se recouvre d'une pellicule orange.

- De l'aluminium déposé dans une éprouvette contenant de l'acide chlorhydrique provoque une réaction très exothermique qui s'emballe rapidement au point que de la mousse et du liquide s'échappent souvent du tube et coulent à l'extérieur de celui-ci tandis que l'on voit un jet d'hydrogène percer cette mousse au sommet. Une réaction semblable est obtenue avec l'acide formique.

- On verse une solution assez concentrée de NaOH sur de l'aluminium. La réaction démarre doucement puis s'accélère et s'emballe. Il y a formation d'aluminate de sodium avec dégagement d'hydrogène. Réaction très exothermique. Si, avant l'emballement, on verse dans l'ensemble une solution de nitrate de sodium, bientôt on constate qu'un papier réactif humide signale la formation d'une base et on sent une nette odeur de NH_3.

- Dans une solution assez concentrée de sulfate de cuivre, on verse des copeaux de magnésium en excès. Une réaction est de suite visible. Elle se poursuit longtemps. Quand elle a cessé, on constate la présence d'une poudre de cuivre rouge dans le bas du flacon. On ajoute HCl qui attaque rapidement le magnésium en excès puis on lave plusieurs fois avec de l'eau distillée. Au final, il reste du cuivre en poussière atomique. Des résultats semblables peuvent être obtenus avec des sels de fer, de manganèse, de nickel et de cobalt. Celle avec le sel de fer est rapide. Celle avec le sel de nickel est la plus lente.

- On place une boulette de papier aluminium dans deux flacons, l'un contenant de l'eau de chaux et l'autre de l'eau de baryte. On voit qu'une réaction avec dégagement de gaz s'amorce assez vite dans l'eau de baryte et beaucoup plus lentement dans l'eau de chaux. La boulette disparaît complètement dans l'eau de baryte mais noircit seulement dans l'eau de chaux. Il se forme ainsi des aluminates. Une boulette d'aluminium réagit également, mais très faiblement, dans une solution d'un cyanure alcalin.

- Dans une éprouvette assez haute, on verse un peu de brome liquide puis on y jette une boulette de papier aluminium. La réaction ne démarre pas aussitôt, ce qui peut entraîner une illusion dangereuse car il serait erroné de vouloir y regarder de près. Soudain, la réaction très exothermique démarre. Des flammes sont visibles. On la laisse s'achever jusqu'à disparition du brome et refroidissement puis, à l'aide d'une pissette, on verse un peu d'eau. On entend des crépitements.

DES PRECAUTIONS DE SIMPLE BON SENS

On ne regarde jamais dans une éprouvette en l'inclinant vers ses yeux et on la chauffe toujours avec son ouverture dirigée là où personne ne se trouve.

- L'acide bromhydrique réagit avec de nombreux métaux à froid, mais d'une manière habituellement assez douce. En revanche, avec Al, la réaction est très vive.

- Dans un flacon bouchant bien, on place du sulfure de carbone, de l'iode et un excès de poudre d'aluminium. On laisse digérer une semaine ou davantage dans un endroit sombre. Le jour venu, on vide dans un cristallisoir et on place au grand soleil ou sur une source moyennement chaude située dans un endroit bien ventilé. Le CS_2 s'évapore et l'iode restant se sublime. On rince à l'eau et on filtre. On obtient ainsi une solution d'iodure d'aluminium. Si on y ajoute un peu de MnO_2 et quelques gouttes de H_2SO_4, l'iode s'en dégage (chauffer légèrement à ce moment si nécessaire).

- On fait tremper peu de temps une feuille d'aluminium dans une solution de chlorure de mercure II. Elle se ternit assez rapidement. On la rince très rapidement en la plongeant dans un peu d'eau et on la glisse dans une éprouvette remplie d'eau. On voit alors de petites bulles d'hydrogène s'élever de la feuille d'aluminium qui disparaît peu à peu dans le liquide. Si on l'avait laissée dans son bain de chlorure de mercure II, elle aurait disparu de même, progressivement.

- On place un peu de tournure d'aluminium dans une solution aqueuse de sulfate de chrome vert. On observe que, lentement, la solution vire au bleu

Mercure, Argent, Or :

REMARQUES IMPORTANTES AU SUJET DU MERCURE

Le mercure qui peut s'assembler en grosses gouttes ou se diviser en petites fut longtemps considéré comme un "jouet" qu'on donnait aux enfants pour s'amuser. C'est pourtant un redoutable poison et un pollueur important. Au contact de l'air, y compris dans son flacon, il forme un oxyde et sa surface s'en recouvre peu à peu. Dans les laboratoires professionnels on n'hésite pas à le distiller pour le purifier. Dans les laboratoires amateurs ou scolaires, il suffit pour cela de mélanger le mercure avec de l'eau très légèrement acidulée par HCl, d'agiter le tout dans une poire à robinet puis de décanter et sécher un remuant le métal dans son flacon avec une boulette de papier filtre. Récupérer le maximum de mercure métallique à chaque expérience dans un petit flacon spécial, et laver ces résidus périodiquement selon les indications ci-dessus avant de vider ce mercure ainsi récupéré dans son flacon principal.

- L'acide nitrique réagit à froid sur le mercure, mais de manière différente selon les concentrations. C'est ainsi qu'il donne directement du NO_2 en solution concentrée, du NO en solution très étendue et un mélange de NO + NO_2 aboutissant à du N_2O_3 en solution moyennement concentrée. La même chose se passe avec le cuivre.

- Le mercure est légèrement attaqué par une solution de HI.

- Quelques gouttes de mercure mises en contact avec un morceau de sodium forment un amalgame solide par simple agitation. La réaction se fait d'un seul coup. Si cet amalgame est plongé dans de l'eau, il y a dégagement d'hydrogène et, peu à peu, le mercure liquide reparaît tandis que le liquide devient une solution de NaOH. Si, au contraire, cet amalgame est plongé dans une solution relativement concentrée de chlorure d'ammonium, l'amalgame gonfle subitement et se boursoufle comme le ferait de la lave en fusion. La couleur de cette "lave" est argentée, comme l'est le mercure bien pur. Dans son livre "Récréations scientifiques" qui connut de nombreuses éditions populaires, Gaston Tissandier recommandait de réaliser cette expérience dans un tube assez fin d'où le mercure sortirait alors sous forme de morceaux de magma métallique serpentiformes (voir illustration 51). Dans ces expériences, le mercure métallique est entièrement récupéré.

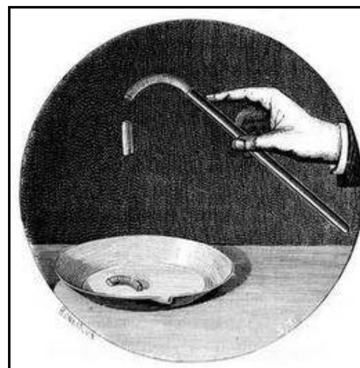


Illustration 51

- Le mercure s'amalgame aisément avec l'argent et l'or. L'expérience peut être réalisée avec un vieux couvert en argent et une feuille d'or.

- Si on place dans une éprouvette fermée un peu de mercure, une boulette de papier aluminium et quelques gouttes d'eau puis qu'on maintient l'ensemble à une douce chaleur pendant plusieurs jours, une réaction se produit. L'aluminium devient noir et de petites aiguilles blanches peuvent être observées.

- Dans une éprouvette, on met 2 cm de Hg puis une couche de 1cm de H_2SO_4 dilué. On y laisse tomber une feuille de cuivre. Après un long moment, un amalgame devient bien visible sur le cuivre dont la teinte se modifie. On peut frotter avec un chiffon sec pour faire briller.

- Le mercure réagit avec H_2O_2. La réaction commence lentement puis, au bout d'une dizaine de minutes, s'accélère fortement au point de pouvoir exploser subitement. Il se forme de l'oxyde de Hg rouge/brun.

- Dans une éprouvette où l'on a mis une goutte de mercure, on place quelques cristaux de permanganate de K et on ajoute un peu d'eau. Lentement il se forme de l'oxyde mercureux qui, si l'on fait bouillir, deviendra de l'oxyde mercurique.

- Dans une éprouvette large, on place une grosse goutte de Hg et on verse par-dessus de la teinture d'iode (Eau + iode + KI). Lentement, cette dernière se décolore et il se forme une sorte d'amalgame blanc. Si, en revanche, dans une éprouvette fermée on mélange du mercure et des paillettes d'iode, le mercure se recouvre lentement de taches colorées. Il se forme ainsi deux types d'iodures.

- Triturer ensemble dans un mortier Hg (100 parts) + I_2 (60 parts) + alcool. On obtient ainsi de l'iodure mercureux vert. Si on chauffe cette poudre dans une éprouvette, elle se transforme en iodure mercurique rouge et Hg.

- Dans une éprouvette, on place une goutte de mercure et on verse par-dessus du KI concentré. Il se forme peu à peu de l'iodomercurate de potassium basique.

- Dans un mortier en porcelaine, on écrase en tournant du soufre en fleur avec du mercure. Il se forme une poudre noire de sulfure de mercure qu'on peut ensuite faire chauffer fortement dans une éprouvette en pyrex. Il s'échappe alors du soufre tandis qu'un miroir de mercure ou de minuscules gouttelettes de ce métal se forment sur la paroi de l'éprouvette. On a ainsi artificiellement produit du cinabre et recréé en laboratoire le mode de production du mercure. Le mercure qui ne s'est pas combiné dans le mortier peut être lavé à l'eau additionnée d'un peu de HCl et récupéré.

- L'argent réagit à froid avec l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique pour former des sels correspondants et de l'hydrogène. Il réagit également avec l'acide nitrique pour donner du nitrate d'argent et du NO qui se transforme aussitôt en NO_2.

- Plongé dans une solution aqueuse de H_2S, de l'argent se recouvre aussitôt d'une couche noire de sulfure. L'expérience peut également être faite avec H_2S gazeux. L'humidité favorise la réaction, raison pour laquelle il faut nettoyer périodiquement des couverts en argent.

- Deux petits béchers sont remplis respectivement de HCl et de HNO_3 tous deux concentrés. Un morceau de feuille d'or est déposé dans chacun d'eux. Rien ne se passe. Les contenus des deux béchers sont alors vidés dans un troisième, plus grand. Le liquide jaunit de plus en plus, dégage peu à peu une odeur de chlore et les feuilles d'or disparaissent assez rapidement. On a ainsi préparé de l'eau régale, laquelle "dissout" l'or (voir précédemment). On peut faire évaporer une partie de ce liquide et le conserver ensuite pour des expériences sur des sels d'or.

- On prend un petit flacon de 50 ml bouchant bien et on y place 5 ou 6 ml d'alcool éthylique. On y laisse ensuite tomber trois ou quatre gouttes de brome et on agite (bromoalcool). Enfin, on y laisse tomber un morceau de feuille d'or et on bouche. Au bout de très peu de temps, le fragment de feuille d'or a complètement disparu. On peut ensuite laisser évaporer soit à l'air libre, soit en chauffant modérément. On obtient ainsi un sel d'or de couleur jaune-rouge.

Cadmium

- Un morceau de cadmium dans HCl concentré fournit un dégagement de H_2 et formation de chlorure.

- On place un morceau de cadmium dans HNO_3 dilué. Une réaction vive se produit, avec dégagement de gaz rutilant et formation de nitrate de cadmium.

- On place un morceau de cadmium dans de l'acide sulfureux récemment préparé. Au bout d'une trentaine de minutes, il se forme déjà un mélange de sulfite et de sulfure de cadmium jaune, sans dégagement gazeux. Laisser la réaction se poursuivre plusieurs jours.

- On place un morceau de cadmium dans de l'eau et du brome (pas de l'eau de brome car la dilution serait trop grande). On bouche le flacon. Après une longue digestion, c'est-à-dire après un long contact entre les substances, on observe l'apparition d'aiguilles blanches de bromure de cadmium qui sont solubles dans l'éther.

Bismuth :

- On place un morceau de Bismuth dans du HNO_3 concentré mais non fumant. Une réaction vive se

produit. Il y a dégagement de NO qui devient NO_2 au contact de l'air. Le liquide se colore lentement en vert par NO_2 qui disparaît ensuite pour laisser un liquide désormais incolore contenant le nitrate de bismuth. Selon les concentrations, ce liquide peut se cristalliser. Si l'on ajoute de l'eau, il se forme un précipité blanc de nitrate basique. Pour éviter cela, on dilue dans de l'eau additionnée de HNO_3. Si sur ce précipité dont il vient d'être question on reverse HNO_3 et qu'on agite bien, la solution redevient limpide. Si le bismuth n'est pas pur et que la solution contient des saletés visibles, il faut filtrer sur verre fritté.

- On place un morceau de bismuth dans de l'eau régale tout juste préparée. Réaction vive et formation d'un chlorure qui se dissout dans l'excès d'acide. Si on ajoute de l'eau, il y a formation d'un précipité blanc.

- Cobalt :

- Le cobalt réagit avec HCl et H_2SO_4 étendus. Il y a dégagement d'hydrogène et formation des sels correspondants.

- Le cobalt réagit également avec H_2O_2. Il y a dégagement d'oxygène et formation d'oxyde.

- Dans une éprouvette où l'on a mis HNO_3 dilué, on met un peu de poudre de cobalt. On observe que le liquide rougit. Il se forme un sel de cobalt, du NH_3 qui se combine avec l'acide et un dégagement de N_2. Si l'expérience est faite avec 2 cm³ de HNO_3 concentré et un peu de poudre de cobalt, on obtient une réaction vive avec dégagement de NO_2. Si le cobalt est placé dans de l'acide nitrique fumant, il devient passif, comme le fer et le nickel.

Antimoine et Arsenic :

- L'antimoine est attaquée par HNO_3 à 68% mais lentement. Il se forme une poudre blanche. Certains auteurs disent qu'il se forme du Sb_2O_3 qui, calciné légèrement, donnera de l'anhydride antimonique soluble dans HCl pour donner du chlorure d'antimoine.

- HCl concentré additionné d'un peu de HNO_3 réagit avec l'antimoine. Des gaz rutilants s'échappent et il reste en principe une solution de trichlorure $SbCl_3$ mélangée de substances résiduelles. On peut concentrer le liquide jusqu'à consistance sirupeuse pour obtenir ce que l'on appelait jadis le "beurre d'antimoine". Sinon, on conserve la solution telle quelle dès lors que la réaction est terminée. En effet, si on ajoutait trop d'eau, il y aurait décomposition immédiate du sel.

- Dans une éprouvette large et haute dans laquelle on a versé un peu de brome, on laisse tomber de l'antimoine en poudre. La réaction est vive. On laisse ensuite s'évaporer Br_2 et on constate qu'il reste des cristaux de bromure d'antimoine. L'eau ajoutée provoque un précipité blanc soluble dans HCl. Si on utilise au départ une solution de brome dans CS_2, la réaction est moins vive qu'au contact direct du brome. Dans ce second cas, si on laisse le sulfure de carbone s'évaporer, on retrouve les mêmes cristaux de bromure d'antimoine que ci-dessus et qui, en solution, donneront avec H_2S un précipité rouge.

- Dans un flacon où l'on a placé une solution d'iode dans CS_2, on verse une bonne quantité d'antimoine en poudre et on bouche. La réaction peut prendre plusieurs heures. Le liquide, de brun-violet va devenir progressivement jaune. Il y a formation d'iodure d'antimoine qui peut être récupéré en laissant CS_2 s'évaporer au soleil. Si l'iode est dissout dans l'alcool méthylique, la réaction est encore plus lente et, peu à peu, il se forme un dépôt.

- Quelques gouttes de Br_2 sur de l'arsenic donnent une réaction très vive. Prudence !

Phosphore :

- Un morceau de phosphore jaune, enfermé dans une petite bouteille où l'on a placé au préalable de l'ammoniaque à forte concentration devient peu à peu noir. Il s'agit là d'une expérience de longue durée.

- On fait dissoudre du phosphore jaune dans du sulfure de carbone puis, progressivement, on y ajoute de l'iode en agitant à chaque fois. A chaque apport d'iode, le liquide devient d'abord brun puis, à force

d'agitation, il prend une couleur jaune-orange. Si on arrête l'expérience alors qu'on a obtenu cette coloration et qu'on laisse reposer, le phosphore jaune se transforme en phosphore rouge qui précipite. Si, en revanche, on poursuit jusqu'à ce que le liquide reste relativement rouge et qu'on refroidit sous zéro, alors des cristaux rouges d'iodure de phosphore se déposent.

Bore :

- Dans une éprouvette où l'on a placé quelques millilitres d'acide nitrique concentré, on laisse tomber un fragment de bore. La réaction est lente au début et peut nécessiter l'apport d'un peu de chaleur. Ensuite, elle va en s'intensifiant. Des vapeurs rouges s'échappent de l'éprouvette et, au final, il ne reste qu'un liquide sirupeux contenant le sel de bore.

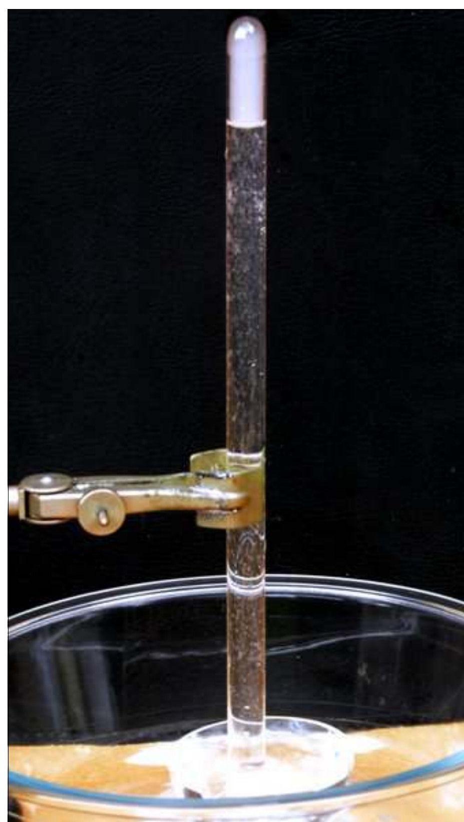
- On laisse tomber un peu de bore cristallin dans une solution de $AgNO_3$. Progressivement, de l'argent pur se dépose.

- On laisse tomber un peu de bore cristallin dans une solution d'un sel d'or. Progressivement, l'or est précipité et le liquide devient incolore.

- Un fragment de bore placé dans une éprouvette contenant de l'acide bromhydrique réagit, surtout si l'on chauffe un peu.

11.2. REACTIONS AVEC LES HALOGENES ET LES HALOGENURES

Chlore


Illustration 52

- Voici l'expérience annoncée précédemment au chapitre 8.2. et qui consiste à faire réagir le chlore et l'ammoniac entre eux en phase aqueuse. On utilise, pour ce faire, une très longue éprouvette d'un diamètre n'excédant pas 2 cm. A la rigueur, une burette à robinet dont le robinet est fermé peut convenir. On la remplit aux 9/10 d'eau de chlore bien fraîche. Ensuite, on termine de la remplir, à ras bord et rapidement, avec une solution d'ammoniaque bien concentrée. On ferme aussitôt l'éprouvette du doigt et on la retourne sur une minuscule cuve à eau constituée par un petit cristallisoir posé lui-même dans un grand plat ou un grand cristallisoir, ce dernier étant destiné à recueillir d'éventuels débordements de liquide. On s'arrange au préalable de telle manière que l'éprouvette une fois ainsi dressée puisse reposer dans les mâchoires d'une pince. Le mélange des deux solutions commence rapidement à faire de nombreuses petites bulles qui se rassemblent au sommet, lequel prend une teinte blanche. Dans ce cas précis, les bulles sont constituées d'azote et il n'y a donc aucun danger (voir illustration 52).

- On laisse tomber un fragment de carbure de Ca dans de l'eau de chlore. Un nuage noir de carbone se forme ainsi que du HCl. Comme déjà expliqué précédemment, on peut également faire tomber un fragment de carbure dans un grand flacon de Cl_2 où on a placé un peu d'eau au fond. Idem encore si on fait barboter de l'acétylène dans de l'eau de chlore ou si on glisse un papier filtre trempé d'eau de chlore dans un flacon d'acétylène. Une seule expérience peut parfois, comme celle-ci, donner naissance à de nombreuses variantes qui peuvent avoir un réel intérêt pédagogique, surtout quand elles sont aussi démonstratives.

- On verse une solution aqueuse de sulfate de fer II (ferreux) dans deux béchers. Ensuite, dans le premier, on verse de l'eau de chlore. On observe que la teinte passe du vert tendre au jaune très clair.

Dans le second becher, on verse une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium. Un précipité blanc-vert se forme. Ensuite, on verse sur celui-ci de l'eau de chlore et on mélange. Le précipité devient couleur brique. Enfin, on verse la solution d'hydroxyde dans le premier bécher et l'on constate qu'il se forme immédiatement un précipité couleur brique.

- Dans une solution d'iodure de potassium ou de sodium, on verse un peu d'eau de chlore. Selon que la solution d'iodure est concentrée ou non, elle vire au brun ou presque au noir, avec libération de petites paillettes aux reflets métalliques. L'ajout d'un peu de chloroforme permet de mettre aisément en évidence la libération d'iode qui, dans le chloroforme, donne un liquide violet-mauve.

- Dans une solution de sulfure de sodium ou de potassium, on verse un peu d'eau de chlore. Il se forme un précipité colloïdal de soufre.

Brome

- Dans une solution de bromure de potassium ou de sodium, verser un peu d'eau de brome. La coloration passe du jaune clair au jaune très foncé, voire au rouge en fonction de la concentration de la solution de bromure. On ajoute du chloroforme, on agite fortement et on observe après une trentaine de secondes, le liquide brun-rouge qui se rassemble au fond de l'éprouvette. C'est une dissolution de brome dans le chloroforme. Comparer avec l'expérience quasi identique réalisée avec un iodure.

- Dans une solution d'iodure de potassium ou de sodium, on verse un peu d'eau de brome. Selon la concentration de la solution d'iodure, il y a coloration en brun clair ou en brun quasi noir avec libération de paillettes aux reflets métalliques. L'ajout d'un peu de chloroforme permet de mettre en évidence la libération d'iode

- Dans de l'eau bromée, on verse un peu de cyclohexane et on agite. Le brome passe dans le cyclohexane. Rien de semblable ne se produit avec le benzène.

- Dans une solution de sulfate de fer (II) on verse un peu d'eau de brome. Il se produit immédiatement un changement de coloration. On vérifie, par NaOH, que cette solution fournit désormais un précipité brun-rouge d'hydroxyde de fer (III) car le sel ferreux s'est transformé en sel ferrique.

- Dans une solution concentrée de KOH placée sur agitateur magnétique, on fait tomber lentement du Br_2 dont chaque goutte se décolore. Peu à peu se forment des cristaux blancs de bromate de K tandis que le liquide rougit du fait d'une mise en solution d'une portion de Br_2. Quand Br_2 ne se combine plus, on filtre. Le bromate, insoluble, reste dans le filtre. Le liquide restant est chauffé. Br_2 s'en échappe très vite et le liquide reste transparent. Il contient du bromure de K dissout. On en prend une partie qu'on fait sécher rapidement au sèche-cheveux ou à l'aide d'un épiradiateur puis on y ajoute MnO_2 et H_2SO_4 et on chauffe légèrement. Br_2 se dégage.

- On verse peu à peu de l'eau bromée dans une solution de H_2SO_3 fraîchement préparée. La couleur du brome disparaît au fur et à mesure. On teste par une solution aqueuse de chlorure de baryum. Un précipité blanc apparaît car il s'est formé un mélange de H_2SO_4 et HBr.

- Dans de l'ammoniaque diluée, verser petit à petit du brome ou de l'eau bromée. On observe, surtout avec le brome pur, un dégagement d'azote. Il se forme du bromure d'ammonium. On chauffe dans une éprouvette pour concentrer et voir apparaître les cristaux blancs de NH_4Br puis on ajoute une pincée de MnO_2 et quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. On chauffe. Br_2 se dégage.

- Dans une large éprouvette où l'on a mis du brome liquide, on verse, petit à petit, du soufre. Il y a élévation de température et formation de monobromure de soufre S_2Br_2. Si on y ajoute H_2O, une lente hydrolyse se produit et du soufre se dépose en même temps qu'il se dégage du HBr et du SO_2. Cette hydrolyse est accélérée si l'on ajoute à l'eau un peu de bicarbonate de soude ou d'hydroxyde de potassium. L'expérience peut se faire de manière inversée : dans un petit flacon qui peut être aisément fermé, on place un peu de fleur de soufre puis on y fait couler du brome. Il se forme un liquide oléagineux dont l'odeur rappelle le chlorure de soufre. Versé dans l'eau, il forme de petites boules rouges.

- Dans un premier flacon, dissoudre Br_2 dans CS_2 et, dans un autre flacon, dissoudre du phosphore blanc dans CS_2. On mélange ensuite progressivement les deux liquide. La couleur jaune s'intensifie tandis que

disparaît la couleur du brome. On place au soleil. On recueille du bromure de phosphore.

- Dans une solution acétique de fluoréscine, on fait couler une goutte de Br_2. Il se forme de l'éosine.

- On réalise un mélange de quelques gouttes d'aniline dans un peu d'eau et on alcalinise légèrement. On y verse de l'eau bromée. On obtient un précipité rouge brun. Si, dans le même mélange, on verse en lieu et place d'eau bromée de l'hypochlorite de sodium, on obtient un précipité mauve. Si, enfin, on prépare l'eau d'aniline avec de l'eau phéniquée et qu'on y ajoute un peu de NaOH, l'ajout d'hypochlorite produit un précipité bleu très sombre qui, s'il est chauffé, donne un liquide bleu encre.

- On réalise un mélange de quelques gouttes d'aniline dans un peu d'eau et on acidifie légèrement. On y verse de l'eau bromée. Il se forme un précipité blanc jaunâtre de tribromaniline.

- Dans de l'eau bromée, on verse du citrate de sodium solide et on fait dissoudre en agitant. On chauffe. Le liquide devient transparent, il se dégage du CO_2 et il se forme du bromoforme à odeur caractéristique ainsi qu'une autre substance dite bromoxaforme.

- Dans de l'eau phéniquée concentrée, on laisse tomber peu à peu de l'eau de brome ou même du brome pur. Il se forme un précipité blanc floconneux de tribromophénol qui se dissout dans l'alcool. Si on fait tomber quelques gouttes de brome sur des cristaux de phénol, la réaction est extrêmement vive (prudence !).

- Dans une solution d'acide salicylique, on verse de l'eau de brome. Il y a formation d'un précipité jaune puis blanc de tribromure de phénol.

Iode

- Dans une solution concentrée de KOH placée sur agitateur magnétique, on dissout peu à peu de des paillettes d'iode. Le liquide se colore en jaune et un précipité blanc d'iodate de potassium apparaît peu à peu. Le liquide coloré contient de l'iodure de K. Si on calcinait l'iodate insoluble, il se transformerait également en iodure.

- Mélanger deux solutions, l'une de P dans CS_2 et l'autre de I_2 dans CS_2. Il se produit une décoloration par suite de formation d'iodure de P.

- Mettre cinq à six centimètre de tétrachlorure de carbone dans une éprouvette et y laisser tomber quelques gouttes de teinture d'iode. Le liquide, brun au départ, prend une belle coloration rose à jaune.

- On prépare une solution d'iode dans l'alcool éthylique et, d'autre part, une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium. En agitant bien, on verse lentement la seconde dans la première jusqu'à disparition de la couleur brune. On laisse refroidir. Il se dépose alors des cristaux jaunes très soyeux d'iodoforme, un antiseptique largement utilisé jadis et dont l'odeur, particulière, était celle qui régnait dans tous les cabinets médicaux d'alors.

- On prépare une solution aqueuse de teinture d'iode, mêlée donc de KI, et on la place dans une coupelle. On jette ensuite dans celle-ci un morceau de carbure de calcium. La réaction est immédiate et produit pas mal de gaz ainsi qu'une odeur particulière, qui n'est pas celle de l'acétylène. Lorsque la réaction est terminée, la coupelle contient une substance blanche qui est du diiodoforme, lequel remplaça jadis l'iodoforme en médecine. Cette substance est soluble dans le chloroforme.

- Quelques gouttes de solution alcoolique d'iode dans une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium donnent un précipité jaune. Dans une solution aqueuse de ferricyanure de potassium, c'est un précipité couleur brique qu'on obtient.

- Dans une petite nacelle en porcelaine, on place un peu d'iode. Par-dessus, on fait tomber quelques gouttes de térébenthine. On voit alors apparaître un petit nuage d'iode. Si on continue à verser de la térébenthine jusqu'à ce que les cristaux d'iode soient complètement noyés, la nacelle se retrouve alors remplie d'une masse noire très grasse.

Acides bromhydrique et iodhydrique

- Dans une solution de HBr, on verse de l'eau de chlore. Il y a mise en liberté de brome qui est soluble dans le chloroforme ou CS_2.

- Dans une solution d'acide bromhydrique, on verse peu à peu de l'acide nitrique concentré. De transparente, la solution devient de plus en plus rouge, s'échauffe puis laisse échapper du brome à couleur rouge et odeur caractéristiques. Ce mélange est une sorte d'eau régale car il dissout l'or. Parfois, par insuffisance de concentration de HBr, il faut un peu chauffer au départ pour que la réaction s'amorce.

- Dans une solution de HI, on verse un peu d'eau de brome. Il y a libération de l'iode qui peut être “reconnu” par sa coloration si on ajoute du chloroforme.

- Dans une solution de HI, on verse de l'eau de chlore ou de l'hypochlorite de sodium (eau de javel). Il y a libération de l'iode.

- Dans une solution de HI, on verse un peu de HNO_3 ou de H_2SO_4 concentrés. De l'iode est libéré.

- Dans une solution de HI on verse un peu d'une solution fraîche d'acide sulfureux. Le liquide se teint en jaune du fait de la libération d'un peu d'iode qui s'y dissout.

Bromures et iodures

- Dans un bromure en solution, on verse de l'eau de chlore. Du brome est mis en liberté.

- Préparer quatre petits béchers contenant une même quantité d'une solution de KBr et préparer quatre autres petits béchers contenant une même quantité d'une solution de KI. D'autre part, préparer trois solutions gazeuses : une de chlore, une de H_2S et une de SO_2 ainsi que de l'eau bromée. On verse chacune de ces quatre dernières solution respectivement dans un des béchers contenant la solution de KBr puis dans chacun de ceux contenant la solution de KI. Selon les cas, il y a chaque fois libération de brome ou d'iode. On peut identifier et même extraire facilement I_2 avec du chloroforme qui donnera une solution mauve. Mais on peu également mettre une goutte d'empois d'amidon qui donnera une sorte de lait mauve. Ces réactions peuvent tout aussi bien être effectuées par barbotage des gaz Cl_2, H_2S et SO_2 dans des solutions de KBr ou KI, mais à l'occasion d'un cours il est plus simple d'agir -du moins pour partie- à l'aide de solutions aqueuses.

- On prend un poids “x” de KI et on en fait une solution qu'on sépare en deux parties égales placées chacune dans un petit bécher. On prend ensuite un même poids “x” de chlorure mercurique et on en fait une solution du même volume que la solution primitive de KI puis on la divise en deux et on verse chacune de ces deux partie dans deux nouveaux petits béchers. On se retrouve donc avec quatre petits béchers, deux contenant une même quantité de solution de KI et deux autres une même quantité de solution de chlorure mercurique.
a) dans un des béchers contenant du chlorure mercurique, on verse lentement le contenu d'un des béchers contenant du KI. Il se forme de l'iodure mercurique rouge
b) dans le bécher contenant de l'iodure de potassium, on verse peu à peu la solution de chlorure mercurique provenant du dernier bécher non encore utilisé. Un précipité rose/orange de K_2HgI_4 se forme, mais se dissout immédiatement.
Ainsi donc, selon que l'un ou l'autre produit est en excès au début de la réaction, celle-ci se déroule par la suite de manière bien différente. A noter que si en chauffant on élimine tout le liquide où se trouve le précipité rouge et qu'on chauffe encore un peu, ce précipité devient jaune. D'autre part, si dans le précipité on avait versé une solution d'hyposulfite de Na il aurait complètement disparu. Voilà un véritable “tour de magie” qui peut avoir une grande valeur pédagogique.

- Dans un peu de HNO_3 on jette quelques cristaux de KI. Le liquide devient brun et il y a dégagement de NO_2. Il s'est formé, en outre, de l'eau, du nitrate de K et de l'I_2. L'iode peut être mis en évidence par un peu de chloroforme (on agite et il se forme une couche de liquide mauve).

- On prépare une solution aqueuse de chlorure ferrique qu'on rend très acide par addition de HCl. On y verse une solution d'iodure de potassium. Aussitôt le liquide prend une coloration brune. Par addition de chloroforme qu'on agite on identifie la formation d'iode.

- Dans un iodure alcalin (KI ou KBr), verser un peu d'eau oxygénée. L'iode est déplacé et il y a un fort dégagement d'oxygène. On peut également utiliser quelques cristaux de KI avec quelques gouttes de liquide vaisselle et verser H_2O_2 directement par-dessus. On obtient alors une abondante mousse colorée qui déborde rapidement du vase et met bien en évidence l'important dégagement gazeux.

- On mélange successivement les produits suivants : un peu d'une solution de KI, quelques gouttes de NaOH dilué et un peu d'une solution de $HgCl_2$. Il se forme un précipité rouge d'iodure de mercure. On ajoute encore un peu de NH_4OH dilué. Le précipité s'accentue.

- On prépare une solution de nitrite de sodium dans laquelle on verse deux gouttes de HCl. Un dégagement rougeâtre se produit mais on n'en tient pas compte. On verse ensuite une solution d'iodure de potassium. Aussitôt, le liquide devient brun par formation d'iode (extraire avec chloroforme).

- Dans une solution de nitrate d'ammonium, on verse un peu d'acide acétique puis une solution de KI. On observe éventuellement une légère coloration jaune due à une légère mise en liberté d'iode. On ajoute ensuite un peu de zinc en poudre. La coloration devient jaune foncée, voire brune. On ajoute enfin un peu de CS_2 et on agite : une goutte mauve se forme.

- Dans 250ml d'eau, on verse, en agitant, 25 gr d'iodure de potassium, 1 gr d'hydroxyde de potassium et 3 gr d'acétone. Enfin, on y fait couler de l'hypochlorite de sodium dilué jusqu'à ce qu'on n'observe plus la formation d'un précipité jaune au contact de l'eau. L'odeur indique la formation d'iodoforme

11.3. REACTIONS AVEC DES SELS MINERAUX

Sels de calcium, sodium, potassium et ammonium :

- Dans une solution moyennement concentrée de carbonate de sodium, on verse un excès d'hydroxyde de calcium en poudre. On mélange puis on filtre. Le solide blanc est constitué désormais de carbonate de calcium (constituant du marbre) et d'une solution d'hydroxyde de sodium (soude caustique).

- Dans de l'eau de chaux, on fait couler peu à peu de l'eau oxygénée. Il se forme un précipité d'oxyde de calcium qui se transforme aussitôt en hydroxyde. Quelques gouttes de HCl suffisent à le faire disparaître.

- On prépare deux solutions, l'une d'oxalate d'ammonium (ou d'acide oxalique) et l'autre d'un sel de calcium soluble, tel le chlorure de calcium. Mélangées, il y a formation d'un précipité blanc qui disparaît avec addition de HNO_3. Dans les solutions très étendues, le précipité ne se forme que très lentement. Une goutte d'ammoniaque peut favoriser la précipitation.

- On prépare une solution saturée de chlorure de calcium et on la verse dans un bécher ou un cristallisoir. On verse ensuite dedans H_2SO_4 dilué jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On mélange bien et on laisse décanter puis on vide le liquide en surplus et on fait sécher dans un moule en silicone. Lorsque le précipité est bien sec, on l'écrase dans un mortier et on le chauffe sans dépasser 120°. On le mélange ensuite avec un peu d'eau et on le replace dans un moule. Il s'agit de plâtre qui va prendre assez rapidement.

- On prépare une solution de bisulfate (hydrogénosulfate) de potassium et on la verse dans deux éprouvettes. Dans la première, on verse ensuite une solution de carbonate ou de bicarbonate de sodium. On observe une vive effervescence (CO_2 se dégage). Dans la seconde, on verse une solution d'un sulfure alcalin. On constate immédiatement la formation d'un précipité de soufre et une légère effervescence. Il suffit de chauffer un peu pour constater cette fois l'odeur nauséabonde du H_2S. La première expérience peut être réalisée d'une manière un peu différente. Il suffit de mélanger les deux sels, non dissout, dans une éprouvette puis, à l'aide d'une pissette, de verser un peu d'eau. Aussitôt la vive effervescence se produit.

- On prépare séparément une solution de HCl dont on a diminué la concentration de moitié et une autre de nitrite de sodium relativement concentrée. Toutes deux sont plongées dans un bain glace + sel afin d'être fortement refroidies. On les mélange ensuite dans un même flacon lui-même plongé dans le bain glacé. La couleur du liquide passe alors au bleu. Il s'est formé de l'acide nitreux instable. Placé au soleil ou chauffé, cet acide libère des vapeurs rutilantes et perd peu à peu sa couleur. Cette réaction est plus rapide encore si on chauffe le flacon. Agitée fortement, la solution mousse beaucoup, au point même de

pouvoir déborder du vase où elle est contenue (prudence !). Cette solution bleue décolore rapidement une solution de permanganate de potassium et chasse l'iode et le brome des solutions d'iodures et bromures alcalins en libérant en outre du NO. Elle transforme les ions Fe^{+++} en ions Fe^{++} en libérant également du NO.

- Préparer un mélange d'acide chromique + HCL. On en verse goutte à goutte dans une solution de nitrite de Na. Il y a dégagement de NO_2 et formation de chlorure chromique vert ou bleu/mauve si l'acide chromique avait une forte concentration au départ.

- Préparer trois verre à pied ou trois béchers avec, dans chacun, la même solution d'hyposulfite de Na. Verser dans le premier une solution peu concentrée de HCl, dans le second du HCl moyennement concentré et dans le troisième du HCl à haute concentration. Instantanément ou après quelques secondes il se forme un précipité de soufre, d'autant plus important (laisser reposer) que HCl était plus concentré.

- Dans un erlenmeyer, on met une solution d'hyposulfite de Na puis on y verse HNO_3 non dilué. En très peu de temps le liquide jaunit (dépôt de soufre) et le flacon se remplit de vapeurs rouges. Si HNO_3 est versé sur l'hyposulfite solide, la réaction est presque instantanée et un fort volume de vapeurs rouges est dissipé dans l'atmosphère tandis qu'il reste dans le flacon des morceaux de soufre solide qu'après lavage à l'eau rapide on peut comprimer entre ses doigts.

- On verse 4 cm d'une solution d'hyposulfite se sodium dans cinq éprouvettes différentes. La première des cinq est mise de côté. Dans la seconde on verse un peu d'eau de chlore. Dans la troisième un peu d'eau de brome. Dans la quatrième un peu d'hypochlorite de sodium (eau de javel). Dans la cinquième un peu d'une solution d'hypobromite de sodium fraîchement préparée. Selon les concentrations, un louche ou un précipité blanc apparaît dans les éprouvettes 2 et 3. On les chauffe un peu pour faire disparaître le chlore ou le brome en excès. Le contenu des éprouvettes 4 et 5 semble rester sans changement. Ensuite, on verse goutte à goutte un peu du contenu des éprouvettes 1 à 5 dans les éprouvettes 6 à 10 contenant, chacune, 3 cm d'une solution de chlorure de baryum. On voit qu'un précipité blanc se forme dans chacune, sauf la 6 qui reçoit le contenu de la 1. Une observation attentive est nécessaire avec les éprouvettes 2 et 3 lorsque leur contenu est versées dans les éprouvettes 7 et 8. En effet, le liquide de départ est déjà trouble ; mais on constate qu'au contact du chlorure de baryum il le devient davantage. Conclusion : l'ion hyposulfite qui ne réagit pas avec le chlorure de baryum (éprouvette 6) a été transformé dans les éprouvettes 2 à 5 en ion sulfate qui réagit par un précipité blanc dans les éprouvettes 7 à 10.

- Verser une solution de nitrite de sodium dans une éprouvette et, par-dessus, un peu d'une solution de sulfure de sodium. Rien ne se passe. Ajouter une ou deux gouttes de HCl. Un précipité jaune de soufre se forme. Ne pas ajouter l'acide avant le sulfure car il réagirait avec le nitrate.

- Verser une solution de nitrite de sodium dans une éprouvette et, par-dessus, un peu d'une solution de nitrate d'argent. Rien ne se passe. Ajouter une goutte de HCl. Il se forme un précipité blanc qui se dissout à chaud. Ne pas ajouter l'acide avant le nitrate car il réagirait avec ce dernier.

- Verser une solution de nitrite de sodium dans une éprouvette et, par-dessus, un peu d'une solution d'iodure de potassium. Rien ne se passe. Ajouter un peu d'acide acétique. On obtient une coloration brune. Ajouter du chloroforme et agiter : le chloroforme dissout la couleur brune qui était donc de l'iode.

- Dans une solution basique de ferricyanure de K, on verse un peu de H_2O_2. De l'oxygène se dégage.

- Commencer par préparer une solution de ferrocyanure de potassium et la faire bouillir pour en chasser l'air. Si le liquide ne monte pas jusqu'au bord du flacon, remplir ce dernier de CO_2 gazeux et fermer hermétiquement. Après refroidissement du contenu du flacon, on prend un grand flacon dans lequel on verse une quantité de HCl qui correspond à un excès par rapport à la quantité de ferrocyanure. On vide ensuite de l'éther par au-dessus puis, enfin, la solution de ferrocyanure jusque-là enfermée dans le flacon de départ. On agite fortement. Il se forme un gros précipité blanc bleuâtre d'acide ferrocyanhydrique. L'apparence de ce précipité varie selon les concentrations. Parfois, lorsqu'il est mélangé au liquide, il peut paraître verdâtre. En diluant avec de l'eau, il se rassemble au-dessus du flacon.

- Par-dessus une solution bien jaune de ferrocyanure de potassium, on verse une couche d'éther égale à plus ou moins 1/5e du volume de la solution primitive. On agite afin de former une sorte d'émulsion puis on verse ensuite du HCl concentré par-dessus. Il se forme aussitôt un précipité blanc très grumeleux

d'acide ferrocyanhydrique. Ce précipité peut être aisément séparé du liquide restant et séché au soleil où il prendra rapidement la teinte caractéristique du bleu de Prusse. On peut également verser de l'eau dans le flacon, agiter et observer qu'il se forme alors un liquide vert émeraude surmonté d'une quantité moindre du précipité blanc originel. Ce liquide deviendra lui aussi progressivement bleu à l'air libre en même temps que le précipité blanc qui demeurait.

- Verser HCl dilué sur du chlorate de potassium. S'il ne se passe rien, ajouter HCl concentré jusqu'a dégagement d'un gaz. Attendre que l'éprouvette se remplisse de ce gaz et constater que c'est du chlore.

- On mélange 5 ml d'aniline avec un mélange refroidi de 5 ml de H_2SO_4 dans 100 ml de H_2O. Ensuite, on ajoute encore 100 ml de H_2SO_4 pur et on verse dans une solution de chlorate de K. On observe plusieurs changements de couleur durant l'opération qu'il faut mener avec prudence et en agitant bien car il y a risque possible s'il y a trop de chlorate. On veillera donc à n'utiliser qu'une solution relativement peu concentrée de chlorate de potassium.

- Dans une solution de nitrate d'ammonium, on verse peu à peu un mélange de bleu d'indigo dans de l'acide sulfurique. Il y a décoloration.

- Dans une solution d'oxalate de sodium, on verse une solution de chlorure de baryum. Il se forme un fort précipité blanc qui disparaît très vite par addition de HCl et nettement plus difficilement par adjonction d'une solution d'acide oxalique.

- On prépare une solution bien concentrée d'hydroxyde de potassium dans l'alcool isopropylique. On y verse du sulfure de carbone. Il se forme aussitôt une masse jaune avec légère élévation de température. Observer que l'odeur repoussante du sulfure de carbone laisse alors place à une odeur douceâtre.

Sels de fer :

- Dans une solution aqueuse de $FeCl_3$, on ajoute progressivement une solution de NaOH. Il se forme aussitôt un précipité floconneux épais de couleur rouge brique d'hydroxyde.

- Dans une solution aqueuse de $FeCl_3$ on ajoute un peu de glycérine et on agite bien pour obtenir une solution homogène. On y verse ensuite une solution aqueuse de NaOH. On obtient une coloration rouge brique homogène. Si, ensuite, ont y fait barboter H_2S, un précipité vert se forme. Si on avait ajouté un sulfure alcalin on aurait eu rapidement un précipité vert/noir. L'ajout de glycérol (glycérine) dans d'autres solutions aqueuses minérales (sels de cobalt ou de nickel par exemple) modifie également le type de précipité que ces sels donnent avec un hydroxyde alcalin.

- Dans une solution de $FeCl_3$ on verse une solution de carbonate de sodium ou de potassium. Immédiatement, il se forme un précipité rouge brique d'hydroxyde ferrique parce que le carbonate ferrique est peu stable et qu'il se transforme aussitôt, avec libération d'un peu de gaz carbonique.

- Dans une solution de $FeCl_3$ verser H_2SO_3. On observe un changement de coloration. Le précipité obtenu par NaOH ne sera cependant pas verdâtre mais plutôt noir, preuve que ce n'est pas exactement du $FeCl_2$ qui s'est formé comme c'est affirmé dans nombre d'ouvrages.

-Dans une solution de $FeCl_3$ on fait couler une solution d'hyposulfite de Na. Un précipité rouge brique se forme. Il devient jaunâtre en chauffant.

- Dans le creux de la main, mettre une goutte de solution de chlorure ferrique. Dans l'autre paume, mettre une goutte de sulfocyanure (également nommé sulfocyanate ou thiocyanate) de potassium. Joindre les mains en prière puis les écarter : des stigmates sanguinolents apparaissent ! Ce "tour de magie" a souvent été utilisé pour abuser des naïfs. On peut améliorer l'aspect sanguinolent des "plaies" en ajoutant de la glycérine aux solutions.

- Dans une solution faible de $FeCl_3$ on fait tomber une ou deux gouttes d'une solution de sulfocyanure d'ammonium et on agite. Le liquide prend aussitôt une belle coloration rouge sang. On verse ensuite deux gouttes de ce liquide dans une éprouvette où l'on a mis au moins 10 ml d'éther. On agite. La couleur rouge passe dans l'éther tandis qu'une goutte blanche ou jaunâtre reste au fond de l'éprouvette. Il ne faut pas faire cette expérience en ajoutant de l'éther dans le tube où se trouve la solution rouge car dans ce

cas il se forme un liquide d'apparence homogène. Il faudrait utiliser beaucoup plus d'éther dans ce dernier cas pour vérifier le passage de la substance rouge dans celui-ci.

-Préparer une solution de sulfate ferreux assez concentrée et y verser HNO_3 puis, lentement, H_2SO_4 concentré. Il y a dégagement de NO et le sulfate devient ferrique. Vérifier par une solution de NaOH qui donne un précipité rouge alors qu'au départ elle donnait un précipité vert. Vérifier également par le sulfocyanure de K très dilué qui deviendra rouge sang.

- On prépare une solution très diluée de chlorure ferrique et on la sépare en deux parties égales dans deux éprouvettes. On fait chauffer la première jusqu'à ébullition. A mesure que la température augmente, le liquide se colore en jaune sale puis en rouge. On le refroidit jusqu'à température normale puis on y verse lentement une solution de ferrocyanure de potassium. Il se forme une coloration bleue qui change rapidement au vert. En revanche, le ferrocyanure versé de la même manière dans l'éprouvette qui n'a pas été chauffée ne donne qu'une coloration bleue intense.

- Ajouter ferrocyanure de K dans une solution de sulfate ferreux. On obtient une belle couleur encre. Ajouter de l'ammoniaque : la couleur bleue disparaît. Ajouter HCl : elle réapparaît.

- Dans une solution de chlorure ferrique, on ajoute une solution d'acide oxalique. Il se forme un précipité d'oxalate de fer jaune.

- On mélange une solution de chlorure ferrique à une solution de ferrocyanure de potassium. On obtient du "bleu de Prusse". On y ajoute une solution d'acide oxalique et une solution de gomme arabique. On obtient ainsi une véritable encre.

- Dans une solution fraîche de sulfate ferreux, on fait couler une solution de tannin. Rien ne se passe. On y fait barboter de l'air. Une coloration bleue apparaît. C'est pourquoi certaines encres anciennes noircissaient avec le temps : elles fixaient davantage le tannate de fer qui était à la base de leur fabrication. Voici un dérivé de la même expérience : on fait couler une solution de tannin dans une solution de $FeCl_3$. Une coloration bleue/noire apparaît.

- Dans une solution de $FeCl_3$ on ajoute une solution d'hyposulfite de soude. Il se forme un précipité violet qui disparaît lentement à froid et rapidement à chaud.

- Mélanger une solution de chlorure ferrique avec une solution de $CaCl_2$ quatre fois plus concentrée que la précédente puis ajouter KOH. Il se forme un précipité jaune chamois de ferrite de Ca qui devient peu à peu blanc s'il n'est pas en contact avec le CO_2 atmosphérique.

- Dans une solution de $FeCl_3$, faire couler lentement une solution de Fluorure de Ca. On obtient un précipité rouille qui se dissout dans un excès de fluorure et devient plus foncé en chauffant.

- Dans une solution faible de $FeCl_3$ on ajoute un peu d'acide acétique. Une coloration rouge apparaît. Si ensuite on ajoute HCl, la coloration disparaît.

- Préparer une solution fortement diluée d'acétate de sodium. Verser dedans du chlorure de fer III. Une coloration rouge apparaît par formation d'acétate de fer.

- Dans une solution de $FeCl_3$, ajouter une solution d'acétate de sodium ou de potassium. On obtient une coloration rouge d'acétate ferrique. Si on ajoute ensuite HCl, la coloration passe au jaune. Si, au lieu de cela, l'acétate ferrique est chauffé, à une t° proche de l'ébullition, la couleur change, devient plus rouge car il se développe un sous-acétate et il se dégage de l'acide acétique. Une goutte de H_2SO_4 modifie alors le fer qui devient sous-acétate ferrique jaune. Si dans la solution d'acétate ferrique de départ on ajoute un peu de sulfate de cuivre, à l'ébullition le fer précipite à l'état d'hydroxyde. Au lieu d'utiliser un acétate alcalin, on peut utiliser un acétate de plomb ou de cuivre par exemple. Les réactions seront les mêmes mais moins visibles du fait de la coloration bleue du sel de cuivre et parce que HCl donnera un précipité jaune.

- On neutralise de l'acide acétique par NaOH puis on y verse une solution de $FeCl_3$. On obtient une coloration rouge due à l'acétate de fer. On chauffe. Le liquide s'éclaircit. Il se forme un acétate basique et le fer se sépare.

- On fait digérer longuement un morceau de sulfure de fer dans de l'acide acétique très légèrement dilué. Au fil des jours, le liquide devient de plus en plus rouge par formation d'acétate de fer. La réaction est nettement plus rapide à chaud. Si, après quelques jours, on fait bouillir le liquide, il change de couleur en passant d'un beau rouge rubis à un rouge brique foncé par formation d'un sous-acétate. La solution d'acétate de fer ne se conserve de toute manière pas et il ne faut pas tenter de la faire cristalliser.

- Dans une solution faible de $FeCl_3$ on ajoute de l'eau phéniquée jusqu'à belle coloration mauve. Puis on ajoute de l'acide lactique. On obtient une coloration jaune or.

- On prépare une solution faible de chlorure ferrique. On y verse de l'alcool éthylique dans lequel on a laissé tomber trois ou quatre gouttes d'essence de girofle (eugénol). Il y a coloration passant du bleu au vert puis, après une minute ou deux, au jaune.

- On prépare deux solutions de chlorure ferrique, l'une dans l'eau et l'autre dans l'alcool éthylique. D'autre part, on prépare une solution de phénol également dans l'alcool éthylique. Lorsque les deux solutions alcooliques sont mélangées, on obtient une coloration qui est nettement différente de celle obtenue lorsque la solution aqueuse de chlorure ferrique est mélangée à la solution alcoolique de phénol.

- On mélange une solution (aqueuse ou alcoolique) d'acide benzoïque avec une solution de $FeCl_3$. Il se forme un précipité rose, rouge ou jaunâtre selon les concentrations. On ajoute de l'éther, on agite vigoureusement puis on laisse reposer. Le précipité se dissout dans l'éther qui surnage et sa coloration perdure. Si on part d'une solution saturée d'acide benzoïque (peu soluble dans l'eau) et qu'on y ajoute du chlorure ferrique pas trop concentré puis H_2O_2 on obtient une teinte violette. Si, au contraire, on ajoute une solution de chlorure ferrique plus concentrée puis de l'éther, le précipité laiteux se dissout.

- Dans une solution faible de chlorure ferrique, on ajoute une solution d'acide pyrogallique. On obtient ainsi une coloration bleue. Si on verse la même quantité d'acide pyrogallique dans une solution plus concentrée de chlorure ferrique, la coloration bleue passe rapidement au rouge.

- On fait une solution de pyrocatéchine. On la verse dans une solution étendue de chlorure ferrique. On obtient une coloration verte qui passe au rouge par addition de NaOH.

- Dans une solution de $FeCl_3$, on verse peu à peu une solution d'acide salicylique. On obtient une coloration violette.

- On prépare une solution de sulfate de fer II et on y fait couler lentement une solution de permanganate. La coloration devient jaune par formation de sulfate de fer III.

- Au départ de sulfate de fer II on fait un précipité d'hydroxyde avec NaOH. Ce précipité, d'abord blanc verdâtre devient ensuite vert. On agite pour l'homogénéiser et on essaye d'éviter la présence d'air (noyer d'une atmosphère de CO_2, fermer le flacon et laisser déposer.) Lorsque le précipité s'est déposé, on vide le liquide qui surnage et on dissout dans une solution chaude d'acide citrique qui donnera une solution de citrate de fer d'un beau vert.

Sels de cuivre :

- On verse une certaine quantité de chlorure de sodium dans un mortier en porcelaine, puis ensuite une quantité plus grande de sulfate de cuivre. On broie au pilon jusqu'à consistance poudreuse. Ensuite, on verse de l'alcool éthylique. La couleur, jusque-là bleue clair, devient verte. On triture encore et puis on verse et laisse décanter dans un flacon haut bien bouché. A la teinte verte seule, on peut constater qu'il s'est formé un chlorure cuivrique. Le sulfate de cuivre n'étant pas soluble dans l'alcool, l'excès de cette substance se dépose.

- Dans une solution de sulfate de cuivre agitée à vitesse moyenne par un agitateur magnétique, on fait tomber goutte à goutte de l'acide chlorhydrique concentré. A chaque point de rencontre de la goutte et du liquide se forme instantanément une tache jaune qui disparaît ensuite tandis que le liquide prend peu à peu une belle couleur vert émeraude, puis vert tendre et, enfin, jaune.

- Dissoudre du $CuSO_4$ dans HCl concentré. On obtient un liquide vert jaunâtre. On en place une couche de 1cm dans une bouteille de 500 ml qu'on pose sur agitateur magnétique. On verse peu à peu de l'eau.

La couleur du liquide passe d'abord au vert émeraude avant de passer au bleu.

- Dans une solutions aqueuse de $CuSO_4$ ou $Cu(NO_3)_2$ on verse de l’ammoniaque jusqu’à disparition complète du précipité. On obtient ainsi ce que les chimistes anciens appelèrent "eau céleste" d’un bleu profond. Cette couleur disparaît rapidement si on ajoute HCl ou H_2SO_4. Une manière plus spectaculaire de réaliser cette expérience consiste à partir d’une solution très faible de sel de cuivre, de telle sorte que le liquide soit incolore. En y versant de l’ammoniaque, il se colore en bleu sans qu’il y ait formation d’un précipité, l’ammoniaque étant forcément en excès. Cette belle couleur bleue disparaît ensuite par addition de l’acide.

- A du bleu céleste obtenu par réaction de l’ammoniaque sur un sel de cuivre II, on ajoute un peu de glucose et on chauffe. Il y a décoloration.

- Préparer un précipité d’hydroxyde de cuivre blanc-bleu ciel en versant NaOH dans une solution de sulfate de cuivre. Bien laver ce précipité puis le dissoudre complètement dans de l’ammoniaque. Le liquide, d’un beau bleu, est de la liqueur de Schweitzer préparée de façon rapide. La plupart des traités de chimie disent qu’elle a la propriété de dissoudre le coton et la soie véritables. Ce n’est que partiellement vrai car il faut, pour cela, réunir certaines conditions spécifiques et, en particulier, ajouter un peu de chlorure de cuivre (Launer & Wilson, Preparing cuprammonium solvent..., in *Anal. Chem.*, 1950, 22 (3), pp. 455-458). L’eau céleste, obtenue en versant de l’ammoniaque en excès dans une solution de sulfate de cuivre où elle forme d’abord un précipité d’hydroxyde, n’a quant à elle pas la propriété de dissoudre le coton et la soie véritable.

- Préparer un précipité d’hydroxyde de cuivre par NaOH puis y verser de l’eau oxygénée pas trop concentrée. Il y a dégagement d’oxygène et apparition d’un oxyde de cuivre noir avec forte élévation de température. Souvent, le liquide déborde de l’éprouvette.

- Préparer un précipité d’hydroxyde de cuivre par addition d’une solution de NaOH dans une solution de sulfate de cuivre. Bien mélanger ce précipité colloïdal. Ajouter de l’eau de chlore. La teinte, de bleue, va passer au vert sombre. Faire de même mais ajouter cette fois une solution d’hyposulfite de sodium. Le précipité se dissout. Recommencer et, cette fois, chauffer le précipité : il ,se forme rapidement des grains noir d’oxyde. On ajouter du HCl sur ceux-ci : on obtient un liquide transparent de couleur vert tendre.

- Le sulfate de cuivre en solution forme avec une solution de KOH un précipité qui se dissout dans un grand excès du réactif. Si, avant de verser KOH, on mélange au sulfate de cuivre un peu de glycérol, le précipité n’apparaît plus et on obtient directement une liqueur d’un beau bleu pareille au bleu céleste. Il se forme en effet un glycérilate cuivrique soluble. Une réaction semblable peut être obtenue en substituant de l’acide tartrique au glycérol. Si on chauffe le liquide bleu primitif contenant donc du KOH ou du glycérol, il se forme un précipité d’une belle couleur rouge brique. La réaction est assez semblable à celle qui permet d’identifier le glucose à l’aide de la liqueur de Feehling.

- On prépare trois éprouvettes contenant chacune une solution assez concentrée de $CuCl_2$. Dans la première, on verse deux gouttes de Hg puis on agite fortement. Le liquide se trouble puis, peu à peu, le Hg disparaît et l'on voit apparaître un chlorure solide blanc ainsi qu'une masse noire. Dans la seconde, on verse de la poudre d'aluminium. Une vive effervescence (parfois dangereuse) se produit et il se forme de l'oxychlorure d'aluminium tandis que du cuivre rouge surnage. Dans la troisième, on place un morceau de phosphore et on agite vivement. Il se forme ainsi du phosphure de cuivre, du cuivre, de l’acide phosphorique et de l’acide sulfurique.

- Dans de l'eau de javel, on fait couler lentement une solution de sulfate de Cu. Il se forme un précipité jaune verdâtre de sulfate acide de Na tandis que du SO_2 se dégage et que des grains de Cu apparaissent. Si on ajoute un peu de HNO_3, la réaction avec le cuivre provoque un peu de vapeurs rutilantes et il y a dissolution du précipité.

- Du chlorure de cuivre vert-bleu en solution est modifié en chlorure de cuivre incolore par le chlorure d'étain en sol chlorhydrique.

- Un mélange d’une solution de $CuSO_4$ et d’acide sulfureux réagit sur une solution de KI en donnant un précipité brun. En chauffant, il y a perte d’iode et transformation du précipité en iodure cuivreux Cu_2I_2

- Une solution de sulfate ou de chlorure de cuivre II donne, avec une solution de sulfite de sodium, un

précipité couleur caca d'oie.

- Dans une solution de sulfate de cuivre bleue, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. Il se forme un beau précipité bleu.

- Dans une solution d'acétate de cuivre, on verse une solution d'iodure de potassium. Il se forme aussitôt un précipité d'iodure de cuivre d'une couleur caca d'oie.

- On prépare une solution de chlorure de cuivre assez concentrée pour être de couleur verte. On en met dans trois éprouvettes. Dans la première, on verse ensuite de l'eau. Aussitôt la solution bleuit. On fait de même dans la seconde éprouvette puis on verse HCl par-dessus. Aussitôt, la coloration devient vert émeraude. Enfin, dans la troisième éprouvette, on commence par verser de l'eau puis du KCl solide. Là encore, après être devenue bleue, la solution devient verte.

- On prend trois éprouvettes. Dans la première on verse une solution assez claire de sulfate de cuivre. Dans la seconde une solution moyenne de nitrate de plomb. Dans la troisième on ne met que de l'eau avec quelques gouttes de phénolphtaléine. Ensuite, on verse successivement dans chacune de ces trois éprouvettes une solution moyenne d'ammoniaque et on agite fortement. On obtient ainsi le... drapeau français !

Sels de zinc :

- Dans une solution fraîche de H_2SO_3, déposer du zinc ou, mieux, de la poudre de zinc. On obtient une coloration jaune qui disparaît bientôt alors que se forme un dépôt de soufre colloïdal qui peut tendre lui aussi à disparaître ensuite. Il se forme d'abord de l'acide hydrosulfureux jaune puis un hyposulfite de zinc soluble avec dépôt de soufre. (Déjà signalé, sous une forme un peu différente, au chapitre 8.4)

- Dans un mortier en porcelaine, on écrase 14 gr de sulfate de Zn et 11 gr de KBr. Lentement, il y a liquéfaction et formation d'un bromure de Zn. Contrairement à toutes les réactions signalées dans ce chapitre, celle-ci n'a donc pas besoin d'un apport d'eau extérieur pour obtenir une liquéfaction de la substance.

Sels de plomb :

- On prépare une solution d'acétate de plomb de moyenne concentration. On la verse dans quatre béchers contenant, chacun, une solution de bichromate de potassium. La première est d'une concentration moyenne. La seconde est identique mais on y a ajouté un peu d'hydroxyde de calcium. La troisième a été davantage diluée et la quatrième a été portée à ébullition. On constate que les précipités ont des couleurs nettement différentes (voir illustration 53).



Illustration 53

Les peintres de jadis utilisaient ces précipités pour préparer leurs colorants. L'un d'eux était appelé "le jaune royal". La même expérience peut être réalisée avec du chromate de potassium. Le précipité est soluble dans NaOH ou KOH. Afin de montrer aisément la chose, il vaut mieux, dans ce cas précis, utiliser au départ une solution d'acétate de plomb d'assez faible concentration.

- Dans une solution aqueuse d'acétate de plomb, on verse une solution aqueuse d'iodure de potassium. Un précipité d'iodure de plomb jaune se forme. On verse par-dessus une solution aqueuse d'hyposulfite de sodium. Aussitôt, le précipité disparaît et le liquide redevient limpide et incolore.

- Préparer une solution concentrée d'acétate de plomb. Y faire tomber de l'acide formique goutte à goutte jusqu'à excès. Un précipité blanc de formiate de plomb se forme.

- Préparer du sulfure de plomb par H_2S + acétate de Pb. Y verser H_2O_2. Il y a dégagement d'oxygène et transformation du sulfure noir en sulfate blanc.

- Dans une solution de nitrate ou d'acétate de plomb, on fait couler lentement de l'hypochlorite de soude (eau de javel). Il se forme d'abord un précipité blanc puis orange, terre de sienne et, enfin, avec le temps, brun. La transformation est très rapide quand on chauffe. Au final, il y a formation de bioxyde de plomb.

- On verse une solution de HI dans une solution d'acétate de plomb. Il y a formation d'un précipité jaune-orange d'iodure de plomb.

- Le tétrachlorure de plomb jaune $PbCl_4$ peut être obtenu en dissolvant simplement PbO_2 dans HCl froid.

- On prépare une solution aqueuse de 7,5 gr de perborate de sodium ainsi qu'une solution de 9,5 gr d'acétate de plomb. Chacune de ces deux solutions est faite dans un minimum d'eau préalablement bouillie et laissée à refroidir dans une bouteille bien hermétique remplie jusqu'au col. Lorsque ces deux solutions sont prêtes à l'emploi, on les verse l'une dans l'autre. On obtient ainsi instantanément ou parfois après un peu de temps un précipité jaune citron de perborate de plomb $Pb(BO_3)_2.H_2O$ qu'on peut laisser décanter et laver à l'alcool puis à l'éther si on veut le conserver.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de plomb, on verse une solution aqueuse de sulfocyanure (thiocyanate) d'ammonium. Il se forme un précipité blanc. Si, dans ce dernier, on fait barboter un peu d'hydrogène, ce dernier forme aussitôt un précipité noir et le liquide vire à un PH acide par formation d'acide sulfocyanhydrique.

- Si on verse un peu de poudre noire de PbO_2 dans de l'acide chlorhydrique, le liquide devient immédiatement jaune.

Sels d'étain :

- Dans une solution acide de molybdate d'ammonium, ajouter un peu de chlorure stanneux. La couleur vire au bleu.

Sels de nickel :

- A une solution d'un sel de nickel, par exemple du sulfate de nickel, on ajoute une solution de NaOH. Il se forme un beau précipité vert pomme. Si on y ajoute de l'eau de brome, il noircit complètement. Si, à l'inverse, on ajoute de l'ammoniaque concentrée sur le précipité, ce dernier se dissout en donnant un liquide limpide d'une belle couleur bleue, semblable au bleu céleste que l'on obtient avec l'hydroxyde de cuivre lorsque ce dernier est dissout dans un excès d'ammoniaque. Si, enfin, à la solution primitive du sel de nickel on a ajouté du chlorure d'ammonium puis du NaOH, on obtient directement le liquide limpide d'un beau bleu sans passer par la précipitation. Le précipité d'hydroxyde de nickel ne se dissout bien, en effet, que dans un acide ou un sel ammoniacal dans l'ammoniaque.

- Dans une solution de sulfate de nickel verte, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. On obtient un précipité d'un beau vert clair.

Sels d'aluminum :

- On prend trois béchers. Dans le premier, on verse une solution saturée d'alun de potasse ordinaire. Puis on y verse lentement et en agitant, de l'ammoniaque. Il se forme un précipité gélatineux d'alumine. On verse un tiers de ce précipité dans le second bécher et un autre tiers dans le troisième. Dans le second

on ajoute, lentement, H_2SO_4. Le précipité disparaît. Dans le troisième, on ajoute de l'ammoniaque. Le précipité disparaît également, mais plus lentement. Cette expérience montre que l'alumine se combine indifféremment avec les acides et les bases.

Sels de cobalt :

- Dans une solution rose de chlorure de Cobalt on verse HCl concentré. La solution bleuit. A la longue, elle tend à redevenir rose. Si on chauffe alors, elle bleuit à nouveau. Si on part d'une solution concentrée (rouge) de chlorure de cobalt, on obtient une couleur verte. La solution de chlorure de cobalt dans HCl qui bleuit à la chaleur a parfois été appelée “le thermomètre chimique.”

- Dissoudre du chlorure de Co dans de l'acétone. Cela donne une solution bleue qui, à la longue, s'éclaircit. En chauffant alors au bain marie, elle retrouve sa couleur bleue du départ.

- On dissout un peu de chlorure de cobalt dans de l'eau. La solution devient rose. De même, on dissout un peu de ce même produit dans de l'alcool absolu. La solution devient bleue. Dans cette dernière solution, on ajoute, goutte à goutte, de l'eau jusqu'à l'obtention d'une couleur mauve pâle entre le bleu et le rose. On chauffe et le liquide redevient bleu. On refroidit et il redevient mauve. On peut faire cela un grand nombre de fois car en fonction de la température, l'eau quitte ou se réunit au sel qui devient en conséquence bleu ou rose.

- Une solution aqueuse de chlorure de Co additionnée d'un peu de glycérine puis d'un peu d'une solution aqueuse de NaOH donne un liquide bleu. En revanche, la solution non additionnée de glycérine donne avec NaOH un précipité bleu qui verdit rapidement puis devient gris à l'air et, enfin, rose. Cette couleur rose se renforce par la chaleur. Si on verse un peu d'eau de brome sur ce précipité, il devient noir.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution de carbonate d'ammonium donne un précipité de couleur lilas devenant mauve en chauffant.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution d'acide oxalique donne un précipité blanc-rose, très fin, qui se forme lentement.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution d'un sulfures alcalins donne un précipité noir.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution de ferrocyanure de K donne un précipité vert-gris.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution de ferricyanure de K donne un précipité rouge-brun.

- Une solution d'un sel de cobalt additionnée d'une solution d'un phosphate alcalin donne un précipité bleu foncé.

- Dans une solution d'un sel de cobalt à laquelle on a ajouté un peu de glycérine, on laisse tomber un peu d'hypobromite de sodium. On obtient un précipité vert caca d'oie.

- On prépare une solution de sulfocyanure d'ammonium dans l'alcool éthylique. On y ajoute alors très peu d'un sel de Co. La coloration devient d'un beau bleu céleste suite à la formation de sulfocyanure de Co anhydre. Si on ajoute un peu d'eau, le liquide s'éclaircit complètement. On peut obtenir le même sulfocyanure en utilisant une solution aqueuse de sulfocyanure et une solution de chlorure de cobalt dans l'acétone. Voici une troisième manière de procéder : à une solution aqueuse de chlorure de Co on ajoute un peu d'aniline puis une solution de sulfocyanure d'ammonium. On obtient une couleur bleu céleste qui passe dans le solvant.

- Dans une solution rose-rouge de chlorure de Co on verse peu à peu du sulfocyanure d'ammonium en cristaux. Le liquide se teint en bleu. On le sépare en deux parties. Dans la première on ajoute de l'eau. La couleur vire au rose. Dans la seconde on ajoute un mélange préalablement réalisé d'éther et d'alcool amylique par parts égales. Ce mélange retire la couleur bleue à l'ensemble et surnage.

- Dans une solution rose de chlorure de cobalt on ajoute une solution aqueuse de sulfocyanure

d’ammonium. On obtient un précipité qui passe lentement du brun au vert, voire au bleu.

- Dans une solution de chlorure de cobalt, on ajoute peu à peu de l'ammoniaque diluée. Il se forme un précipité bleu. On ajoute ensuite de l'ammoniaque concentrée. Le précipité bleu se dissout dans un liquide de couleur jaune par formation de cobaltiammines.

- Dans une solution saturée de bicarbonate de soude, on ajoute lentement une solution rose-rouge de chlorure de Co. Un précipité rosâtre apparaît. On ajoute alors H_2O_2 et la couleur passe au vert émeraude.

- Dans une solution rose de $CoCl_2$ on verse peu à peu une solution fraîche de cyanure de potassium. Un précipité rouge-brun apparaît puis se dissout en vert-noir dans un excès de cyanure. On chauffe. Peu à peu le liquide passe du noir au jaune olive par formation d’un complexe colbaltocyanurique.

- Dans une solution faible de chlorure de cobalt, on ajoute un peu d’acide tartrique ou citrique puis on verse de l’ammoniaque en excès. Un premier changement de couleur se produit. On verse ensuite une solution de ferricyanure de potassium. La couleur vire alors du jaune au rouge foncé, selon la concentration de départ. C’est une réaction très sensible permettant de détecter la présence de cobalt dans une solution saline.

- Dans une solution d’un sel de cobalt, on verse du nitrite de potassium acidulé d’un peu d’acide acétique et on chauffe légèrement. Le liquide devient de suite jaune-orange et, si on continue à chauffer, des vapeurs rutilantes se dégagent.

- Dans une solution rose de chlorure de cobalt, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. On obtient un beau précipité de couleur lilas.

Sels de baryum, de cadmium et de bismuth :

- Dans une solution de chlorure de baryum, on verse une solution d’hydroxyde de potassium. On obtient un précipité blanc assez fin. Une solution d’hydroxyde réagit de même, mais avec un léger retard. Ces deux précipités sont solubles dans beaucoup d’eau. En revanche, de l’ammoniaque ne donne pas de précipité.

- Dans une solution de chlorure de baryum, une solution de carbonate d’ammonium ou une solution de phosphate de sodium provoquent toutes deux un précipité blanc.

- Les solutions de sulfates ainsi que l’acide sulfurique forment un précipité blanc très important dans une solution de chlorure de baryum. On dit souvent que cette réaction suffit à caractériser les ions sulfate. On voit bien, cependant, compte tenu des expériences qui précèdent, que cela ne suffit pas ou qu’il est nécessaire d’avoir une certaine habitude pour distinguer les uns des autres, par leur seul aspect, les précipités blancs de sulfate, phosphate, carbonate et hydroxyde de baryum.

- On verse de l’eau de baryte dans deux grandes éprouvettes puis, dans chacune, une solution aqueuse de chromate de potassium. Il se forme un précipité jaune citron de chromate de baryum. Dans la première éprouvette, on ajoute un peu de HCl concentré et, dans la seconde, un peu de HNO_3 concentré. Dans chacune des deux éprouvettes, le précipité disparaît et donne place à un liquide d’un beau jaune foncé. Dans chacune des deux éprouvettes, on vide ensuite une solution d’ammoniaque. Le précipité jaune citron réapparaît des deux côtés.

- Dans une solution d’un sel de cadmium on ajoute une solution de sulfure de potassium ou d’un autre sulfure alcalin. Un précipité jaune citron se forme. Ce dernier se dissout dans H_2SO_4 chaud ou dans HCl en excès. Il devient rouge quand on le chauffe et redevient jaune en refroidissant. Si, au départ, on fait barboter H_2S dans la solution de sel de cadmium, on obtient directement la variété d’un rouge cramoisi qui, chauffée, devient rouge brique.

- Une solution d’hydroxyde de sodium ou de potassium donne un précipité blanc dans une solution d’acétate de cadmium. Ce précipité n’est pas soluble dans un excès d’hydroxyde. En revanche, l’ammoniaque diluée donne également un précipité blanc, mais qui se dissout très rapidement dans un excès de réactif.

- Une solution aqueuse d'acide oxalique ou d'un oxalate donne un précipité blanc dans une solution de chlorure de baryum. Ce précipité se dissout dans HCl. Si, ensuite, on ajoute de l'ammoniaque en suffisance, le précipité reparaît.

- Une solution de carbonate de potassium ou de sodium donne un précipité blanc dans une solution d'acétate de cadmium. Ce précipité est insoluble dans un excès de carbonate.

- Une solution de phosphate de sodium donne un précipité blanc dans une solution d'acétate de cadmium.

- Mélangée à une solution d'acétate de cadmium, une solution de ferrocyanure de potassium y donne un précipité blanc-jaunâtre tandis qu'une solution de ferricyanure de potassium y donne un précipité jaune sale.

- Dans une solution de nitrate de bismuth, verser une solution de chromate de potassium. On obtient un précipité jaune soluble dans HNO_3.

- Dans une solution de nitrate de bismuth, on verse lentement une solution de NaOH. Il se forme un précipité blanc. Si on chauffe celui-ci, il devient jaune, $Bi(OH)_3$ se transformant en BiO(OH).

- Le sulfure d'ammonium en solution réagit avec une solution de nitrate de bismuth pour former un précipité noir de sulfure Bi_2S_3

- L'iodure de potassium en solution réagit avec une solution de nitrate de bismuth pour former un iodiure noir BiI_3

- Si on verse une solution d'acide tannique dans une solution de nitrate de bismuth, on obtient un précipité jaune.

- Une solution de nitrate de bismuth versée dans une solution de ferrocyanure de potassium donne un précipité blanc.

- Une solution de nitrate de bismuth versée dans une solution d'iodure de potassium donne un précipité brun très foncé.

Sels d'argent et d'or :

- Avec HCl, HBr et HI, préparer trois précipités en les faisant réagir avec $AgNO_3$. Ces trois précipités se dissolvent dans NH_4OH concentré.

- Mélanger une solution de KI avec une solution de nitrate d'argent. Un précipité d'iodure d'argent jaune laiteux se forme.

- Dans une solution de bichromate ou chromate de K on verse une solution de $AgNO_3$. On obtient ainsi un précipité rouge brique qui se dissout dans NH_4OH.

- Dans un erlenmeyer, on met de l'acide phosphorique dilué et quelques gouttes de phénolphtaléine. On y fait ensuite couler, en agitant, de l'ammoniaque diluée. Lorsque le liquide rosit, on rajoute très peu d'acide afin que le liquide redevienne transparent puis on en prend une petite quantité et on y ajoute une solution de $AgNO_3$. On obtient ainsi un précipité jaune de phosphate triargentique.

- Dans une solution de nitrate d'argent, verser une solution de HCl puis, tout de suite après, un morceau de zinc. Le précipité blanc de chlorure d'argent disparaît bientôt au contact de l'hydrogène naissant et l'on retrouve ensuite de l'argent sous forme de poudre noire.

- Dans une solution de nitrate d'argent on verse lentement une solution de sulfocyanure alcalin. Un précipité blanc se forme mais se dissout dans un excès de sulfocyanure.

- Dans une solution aqueuse de nitrate d'argent, on verse une solution d'acide oxalique. On obtient un précipité blanc qui se dissout dans l'ammoniaque.

- Dans une solution aqueuse de nitrate d'argent, on verse, goutte à goutte, une solution aqueuse de cyanure de sodium. Il se forme un précipité blanc qui, après s'être densifié, se dilue peu à peu dans un excès de réactif. La réaction est sensible (elle ne nécessite que de faibles quantités de sels) et "magique" d'un point de vue pédagogique si on l'exécute par exemple en s'aidant d'un agitateur magnétique mélangeant lentement le liquide.

- Dans une éprouvette contenant de l'eau et de l'arséniate de fer (peu soluble) on verse du nitrate d'argent. Progressivement, l'arséniate au fond de l'éprouvette prend une couleur rouge brique. Le phénomène est accéléré en chauffant.

- Dans une solution aqueuse de nitrate d'argent, on verse une solution aqueuse de carbonate de potassium. On obtient un précipité blanc de carbonate d'argent. On dilue ensuite avec une bonne quantité d'eau et on chauffe assez longuement. Peu à peu, il se forme un hydroxyde d'argent et de l'acide carbonique, le premier se transformant rapidement en oxyde d'argent brun (voir ci-dessous) et le second en eau et gaz carbonique.

- Dans une solution de nitrate d'argent, on verse une solution d'hydroxyde de sodium. Il se forme un précipité brun d'oxyde d'argent Ag_2O et non d'hydroxyde, ce dernier étant instable et se transformant rapidement en oxyde. La même expérience peut -être ensuite conduite, avec un résultat semblable, en faisant réagir du chlorure de mercure II avec de l'hydroxyde de sodium.

- Dans une solution de chlorure d'or (ou acide chloroaurique) on verse une solution de bromure alcalin ou d'acide bromhydrique. Le liquide passe du jaune à l'orange puis au rouge foncé à mesure qu'on ajoute du réactif.

- Dans une solution aqueuse chlorhydrique de chlorure d'or, on verse une solution aqueuse de nitrite de sodium. Progressivement, la couleur passe du jaune au vert-bleuté par suite de l'apparition d'un fin précipité sombre d'or qui finit par se déposer.

Sels de mercure :

- Préparer une solution de nitrate de Hg puis y ajouter une solution de NaCl. On obtient ainsi un précipité blanc auquel on a donné le nom de calomel. Mélanger ensuite ce calomel dans une solution faible de KI. On obtient alors un iodure mercureux vert. Attention : si KI est en excès, c'est du mercure qui se précipite.

- On prépare une solution de Chlorure de Hg (80 parts) et une autre d' iodure de K (100 parts). En les mélangeant, on obtient un précipité rouge d'iodure mercurique, lequel est soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool. Il devient jaune s'il est chauffé.

- On verse une solution de HI dans une solution de chlorure de mercure II. On obtient ainsi un précipité orange-rouge d'iodure.

- Dissoudre 10 gr de chlorure mercurique dans 200 ml H_2O. On verse cette solution dans une solution aqueuse de KOH à l'alcool (60 gr de potasse alcoolique par litre d'eau). Il se forme un précipité jaune qu'on lave jusqu'à ce que les eaux ne précipitent plus le nitrate d'argent. On obtient ainsi de l'oxyde jaune de mercure. Ce dernier disparaît à froid dans l'acide oxalique en formant un oxalate mercurique.

- Dans une solution de chlorure mercurique, on verse un peu de chlorure d'étain. Il se forme unprécipité blanc jaunâtre puis noir de Hg.

- Dans une solution aqueuse de chlorure de mercure II on verse une solution aqueuse de sulfocyanure de potassium. Il y a formation d'un précipité blanc-jaune.

- Sur une feuille de cuivre, déposer une goutte de chlorure de mercure. A cet endroit se forme une tache d'amalgame qui disparaît sitôt qu'on chauffe la feuille de cuivre.

- On prépare une solution aqueuse de chlorure de Hg II. On sépare en deux parties. On fait réagir la première sur KOH en solution. On obtient ainsi un précipité jaune HgO relativement identique à l'oxyde rouge de mercure. Si on le sèche puis qu'on le chauffe, l'oxygène se libère et il reste le Hg. Dans la seconde partie de la solution de départ, on fait barboter H_2S. D'abord du soufre rend le liquide laiteux, puis

il apparaît du soufre bien jaune et, enfin, du sulfure noir de Hg. Si on chauffe ce dernier, il devient rouge puis S se dégage et Hg reste.

- Dans une solution de chlorure mercurique, on verse NH_4OH. Il se forme un précipité blanc de chloramidure de Hg (qui explose au contact de Cl_2 !). Si on fait chauffer ce précipité dans une solution en excès de NaOH, il se forme de l'oxyde mercurique jaune et du NH_3.

- Le nitrate mercurique en solution nitrique se colore en blanc/jaune dans une solution de phénol.

- Dans une éprouvette, on place deux gouttes de mercure et un peu de poudre d'aluminium. On agite le tout puis on verse, par-dessus, une solution de chlorure de mercure II. Si rien ne se passe, ajouter un peu d'eau. De l'hydrogène va se dégager.

- Dans une éprouvette de 4 cm de diamètre à peu près, on verse une hauteur de 3 à 4 cm d'acide formique. Par-dessus, on verse ensuite plus ou moins 2 ml d'une solution assez concentrée de nitrate mercurique dans l'eau acidulée par HNO_3. Rien ne se passe au début. Il faut plusieurs minutes pour qu'apparaisse une légère vapeur rouge dans le tube puis que le liquide se mette à mousser en émettant davantage de vapeurs rutilantes. Alors que le liquide reste clair en bas, il devient peu à peu grisâtre en haut, là où la réaction semble la plus forte. Ensuite, tandis que la teinte grise gagne toute la hauteur du liquide et que les vapeurs rutilantes ont tendance à diminuer, un globule de mercure apparaît tout en bas de l'éprouvette. Enfin, le liquide s'éclaircit et il ne reste que le globule de mercure. Cette expérience, qui fait apparaître au final un globule de mercure là où il n'y avait, au départ, qu'un liquide transparent, est particulièrement démonstrative d'un point de vue pédagogique.

- Dans une solution aqueuse de chlorure de mercure, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium . On obtient ainsi un précipité blanc jaunâtre.

Sels de manganèse, manganates et permanganates :

- Dans la solution aqueuse de chlorure de manganèse additionnée de glycérine, on ajoute un peu d'hypobromite de sodium. On obtient un précipité brun. Si l'on n'avait pas ajouté de glycérine, on aurait obtenu un précipité noirâtre d'acide métamanganeux. En chauffant, ce dernier, sa couleur tend de plus en plus vers le brun puis le rouge (formation de permanganate), surtout si on y a ajouté, avant de chauffer, un peu se sulfate de cuivre.

- Quand on verse de l'acide bromhydrique sur du dioxyde de manganèse, on entend un bruit bref puis la réaction se poursuit très lentement. On peut l'accélérer en chauffant modestement. Le liquide, une fois décanté, prend une couleur vert-jaunâtre.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu de NaOH. Il se forme un précipité insoluble dans un excès de soude. Ce précipité brunit à l'air. On peut accélérer cette oxydation par de l'eau de brome ; dans ce cas, de gélatineux qu'il était, le précipité devient noir et poudreux. Idem avec de l'eau de chlore. Il s'est formé à chaque fois du dioxyde de manganèse noir.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu d'ammoniaque. Il se forme un précipité blanc pouvant tirer sur le jaunâtre. Si, au préalable, on ajoute du chlorure d'ammonium, aucun précipité n'apparaît.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse du sulfure d'ammonium. Un précipité de couleur saumon apparaît. Si on ajoute un excès de sulfure d'ammonium et un peu d'ammoniaque et qu'on chauffe, le précipité devient progressivement vert.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse une solution de ferrocyanure de K. On obtient un précipité blanc.

- Dans une solution de chlorure de manganèse, on verse un peu d'hypochlorite de sodium. On obtient aussitôt un précipité brun de bioxyde de manganèse.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de manganèse, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. Il y a formation d'un précipité blanc.

- On prend un flacon bien propre dans lequel on verse une solution aqueuse de chromate de potassium puis, par-dessus, une solution aqueuse de sulfate de manganèse. Très vite la solution vire au brun très foncé puis, lentement, une couche de chromate basique de manganèse s’accroche aux parois en verre du flacon. Si les solutions sont trop diluées, la solution vire au brun clair et il ne se produit qu’un faible dépôt tombant au fond du vase.

LE CAMELEON MINERAL

En raison de la facilité avec laquelle l’ion permanganate rose-mauve-violet (selon la concentration du sel dans sa solution) se transforme en ion manganate vert, le permanganate de potassium a été surnommé jadis “caméléon minéral.”

- Dans une solution de permanganate de potassium assez faible, on verse deux ou trois gouttes de solution NaOH puis de l'alcool éthylique. Aussitôt, la couleur verte de l'ion manganate apparaît.

- Si, dans une solution aqueuse de permanganate on ajoute KOH ou NaOH ainsi qu’un peu de papier filtre (voire même de gros flocons de poussière) et qu’on agite vigoureusement, la solution devient progressivement verte à froid. Sans papier filtre, il faut chauffer le mélange pour qu’il verdisse par formation de l’ion manganate.

- On prépare une dissolution rose de permanganate additionnée d’un peu de NaOH. On verse par-dessus du cyclohexane et on agite fortement, de préférence sur un appareil secoueur. La solution devient rapidement verte par formation de manganate.

- A une solution de permanganate rendue alcaline par addition d’un peu de NaOH, on ajoute une solution d’hyposulfite de sodium. Aussitôt le liquide devient vert.

- Une solution faible de permanganate est réduite (devient brune) par une solution d'hyposulfite de sodium.

- Une solution de permanganate de potassium se décolore immédiatement quand on y verse une solution de sulfate ferreux.

- Dans une solution alcaline de permanganate on ajoute une goutte de glycérine et on agite. Le liquide passe alors du mauve au vert puis au rouge. Si on y ajoute alors une solution de $CaCl_2$ un précipité blanc d’oxalate de calcium se forme. Compte tenu de la couleur du liquide, il peut paraître rose avant dépôt.

- Dans une grande éprouvette, on fait une solution faiblement concentrée de $KMnO_4$ puis on y verse une pincée de perborate de sodium. Il y a dégagement d'O_2 et formation d'un précipité de MnO_2. (Se reporter au chapitre de la préparation de l’oxygène au laboratoire).

- Dans une solution de Na_2CO_3, ajouter quelques gouttes d’acide formique pour obtenir un formiate alcalin. Agiter un peu.Il y a dégagement de gaz. Y faire ensuite couler goutte à goutte une solution faible de $KMnO_4$. Il y a d’abord décoloration du permanganate puis, peu à peu, la solution jaunit et, enfin, brunit. Verser ensuite plus rapidement la solution de permanganate jusqu’à ce que le liquide devienne très brun et laisser reposer ou centrifuger pour constater le dépôt noir.

- Dans de l’acide formique, ajouter un peu de H_2SO_4 puis y laisser couler goutte à goutte du permanganate de potassium . Après décoloration, la solution rosit à nouveau et le permanganate n’est plus modifié.

- On prépare deux solutions de permanganate. A l’une on ajoute un peu de H_2SO_4 et à l’autre un peu de NaOH. On y fait couler de l’acide formique. Les deux colorations obtenues sont nettement différentes.

- Une solution de permanganate acidulée par H_2SO_4 se décolore par addition d’une solution de nitrite de sodium.

- Une solution de permanganate acidulée par un peu de H_2SO_4 se décolore immédiatement par l'acide sulfureux en solution comme par SO_2 gazeux (expérience du vin changé en eau signalée précédemment).

- On mélange une solution de permanganate de K avec une solution d'anhydride arsénieux. Une décoloration lente se produit. Plus rapide si le permanganate a été préalablement acidulé par H_2SO_4.

- Dans une solution de $KMnO_4$ on verse un peu d'acide lactique. Le mélange s'échauffe puis un peu de gaz s'échappe. Une odeur d'acétal est perceptible. La réaction s'intensifie si on chauffe légèrement.

- On prépare un mélange moitié/moitié de H_2SO_4 avec une solution concentrée d'acide oxalique. On le fait couler goutte à goutte (d'une burette à robinet) dans une solution de permanganate de K acidifiée et placée dans un haut vase posé sur agitateur magnétique tournant sans arrêt. Il se forme peu à peu du sulfate de manganèse incolore, la solution passant du violet au brun puis au jaune puis au transparent. Le changement peut néanmoins être brutal, en fonction des concentrations.

- Une solution de permanganate un peu plus concentrée que d'habitude et acidulée par H_2SO_4 est versée dans un grand ballon placé sur un agitateur magnétique. Le ballon est relié d'une part à un entonnoir par où on fait s'écouler lentement de l'eau phéniquée bien concentrée et, d'autre part, par un tube de dégagement, à un flacon laveur où on a placé de l'eau de chaux. Dans le ballon, le permanganate se décolore peu à peu tandis qu'il se forme de l'acide formique et de l'acide oxalique (reconnaissable au précipité qu'il forme avec une solution de $CaCl_2$). Quant à l'eau de chaux, elle se trouble.

Sels de chrome, chromates et dichromates :

SUBSTANCES CANCERIGENES

Les sels de chrome sont désormais réputés fortement cancérigènes et, pour cette raison, leur circulation (comme celle d'autres substances présentant les mêmes dangers) est désormais restreinte. Il est fortement conseillé d'enfiler des gants de latex pour travailler avec eux car l'empoisonnement se fait par la peau. Le moment paraît bien choisi pour rappeler une fois de plus que la chimie n'est pas une science sans dangers et qu'il convient de la pratiquer en respectant toute une série de règles de sécurité. Il faut être tout aussi prudent pour transvaser certaines poudres fines que lorsqu'on travaille avec des gaz qu'il faut à tout prix éviter de respirer.

- On prépare, sans précautions particulières, une solution aqueuse de sulfate de chrome vert. Progressivement, au fil des jours, celle-ci changera de couleur pour devenir bleue.

- Dans une solution de sulfate ou de chlorure de chrome, on verse une solution de sulfure d'ammonium. Il se forme un hydroxyde de chrome car le sulfure, en présence d'eau, est instable.

- Dans une solution bleutée de sulfate de chrome, on verse de l'ammoniaque. Il se forme un léger précipité verdâtre qui, peu à peu, vire au bleu-gris. La réaction est plus évidente si l'on chauffe au préalable la solution de sel chromique. Même expérience avec une solution verte de chlorure de chrome.

- Dans une solution aqueuse bleutée de sulfate de chrome III, on verse une solution aqueuse de silicate de sodium. On obtient un précipité gris vert.

- Dans une solution d'anhydride chromique jaune (qui contient en réalité un mélange d'acide chromique H_2CrO_4 et bichromique $H_2Cr_2O_7$), on verse peu à peu H_2SO_4. A chaque goutte qui tombe, la solution rougit car il y a rupture d'équilibre et de plus en plus d'acide bichromique se forme.

- Dans une solution d'anhydride chromique orange, on verse une solution aqueuse de carbonate de sodium ou de potassium. Il se dégage du CO_2 et le liquide vire au jaune (ion chromate)

- Dans une solution orange d'anhydride chromique, on verse une solution aqueuse d'un sulfure ou d'un polysulfure alcalin. Il se forme un précipité jaune-vert sale ou jaune.

- Dans une solution aqueuse orange d'anhydride chromique, on verse H_2O_2. Aussitôt, le liquide prend une teinte très foncée brun-noir et mousse beaucoup. Quand la réaction s'est calmée, on ajoute une solution d'ammoniaque et on chauffe, au besoin en rajoutant un peu de H_2O_2. Le liquide devient jaune citron, signe de l'apparition de l'ion chromate. L'expérience peut être réalisée autrement. En effet, on peut ajouter l'ammoniaque directement dans la solution de départ d'anhydride chromique. Celle-ci devient alors immédiatement jaune citron. Si, ensuite, on ajoute H_2O_2, le liquide vire au rouge brun transparent. Si on fait chauffer ce liquide, il y a un fort dégagement d'oxygène et la totalité du liquide devient jaune citron.

- Sur de l'anhydride chromique CrO_3, on verse de l'acide chlorhydrique concentré en excès. La réaction est lente et on perçoit une odeur de chlore. Si, au début, le liquide est brun-rouge, au final il est vert foncé ou vert émeraude si dilué dans l'eau. C'est une solution chlorhydrique de chlorure de chrome.

- On prépare une solution de dichromate alcalin puis on la dilue fortement. D'orange, elle tend de plus en plus vers le jaune par formation de chromate.

- Dans une solution de bichromate de potassium pas trop concentrée, on verse une solution de NaOH ou KOH. La coloration orange passe immédiatement au même jaune que celui de l'acide picrique par formation de chromate. Si on travaille avec une solution très concentrée de bichromate, la coloration obtenue est d'un beau vert émeraude. Si, à l'inverse, on remplace la solution alcaline par une solution acide (par exemple HCl concentré) il y a rougissement de la solution. Enfin, si dans une solution d'un chromate on verse un acide, elle devient aussitôt orange par formation de bichromate.

- Préparer une solution de bichromate de K de couleur orange clair (pas trop concentrée) et la verser dans une éprouvette. Y verser ensuite 1 cm d'éther qui surnagera. Verser ensuite H_2O_2 diluée. Le liquide devient noir et de l'oxygène se dégage. L'éther se colore peu à peu en bleu (réaction caractéristique à l'acide perchromique) mais cette couleur reste fugace. Si, au lieu de H_2SO_4 on ajoute NaOH, on obtient une couleur rouge fugace ou permanente, selon les concentrations.

- Dans un bécher de forme haute de 250 ml on verse une solution aqueuse à 1% de H_2SO_4 jusqu'à 9/10 de la hauteur. Ensuite, on verse quatre ou cinq gouttes de H_2O_2 et on mélange de manière à créer un mouvement de tourbillon pas trop fort. Enfin, on saupoudre de cristaux de dichromate de potassium (ou de sodium). Ces derniers tombent rapidement au font en laissant derrière eux des filaments colorés de couleur bleue-mauve. Si on agite ensuite fortement, on obtient un liquide d'un beau bleu qui s'éclaircit peu à peu en passant par un vert tendre. L'expérience donne les mêmes résultats avec du chromate de potassium (ou de sodium).

- Dans un erlenmeyer, on verse 25 gr de zinc, 75 ml de HCl concentré, 50 ml d'eau et 4,25 gr de bichromate de K. La réaction est vive et continue tant qu'il y a du zinc. De vert, le liquide devient peu à peu bleu. On en prélève une partie et on y ajoute une solution à 10% d'acétate de sodium. Il se forme un précipité rouge d'acétate de chrome II ou, du moins, il y a changement de couleur. Si on rajoutait du HCl concentré au précipité après avoir décanté, on obtiendrait du chlorure de chrome verdissant à l'air.

- Dans une solution peu concentrée de bichromate de potassium, on verse une solution fraîche d'acide sulfureux. La couleur vire immédiatement au vert ou bleu, selon la concentration. Il y a formation de sulfate de chrome.

- Dans une solution de bichromate acidifiée par H_2SO_4 on verse une solution de sulfite de sodium. La solution passe au vert ou au rouge-brun, selon la concentration. La même chose se produit si, au lieu d'une solution de sulfite de sodium, on utilise une solution de sulfate de fer (II). Dans ce dernier cas, il se forme du sulfate de fer (III) et du sulfate de chrome ; mais si la solution de dichromate est peu concentrée, c'est la couleur du sulfate de chrome qui domine.

- Dans une solution de $BaCl_2$ acidulée par de l'acide acétique, on verse lentement une solution de bichromate de potassium ou sodium. Un précipité jaune citron se forme progressivement. Si la solution n'avait pas été acidulée au départ, le précipité, jaune et soluble dans HNO_3, aurait été immédiat.

- On verse un peu d'une solution de bichromate de potassium dans une solution de nitrate de bismuth que l'on peut aisément préparer en faisant réagir du bismuth avec de l'acide nitrique. On obtient ainsi un

précipité jaune foncé.

- Une solution de bichromate alcalin donne, avec le sulfure d'ammonium, un liquide vert-gris.

- Une solution de bichromate alcalin à laquelle on ajoute une solution de nitrate d'argent donne un précipité brun rouge soluble dans HNO_3 ou NH_4OH pour donner, dans le premier cas une solution orange et dans le second une solution jaune.

- Dans une solution de carbonate de K, verser lentement une solution de bichromate de K. Le liquide prend la teinte jaune du chromate de K.

- Dans un mélange d'une solution de bichromate de K et de H_2SO_4, on fait tomber quelques gouttes d'aniline. Il se forme des gouttelettes huileuses et un précipité noir-bleu-vert.

- Dans un ballon piriforme de 500 ml, on place quantités égales en poids d’acide tartrique et de bichromate de sodium en ayant soin de rester très en-deçà du tiers de la hauteur du vase. L’ensemble est ensuite noyé d’eau de telle sorte que le niveau de l’eau atteigne à peine un peu plus que le niveau occupé au départ par les deux sels. On agite un peu à l’aide d’une fine baguette de verre pour faciliter la dilution. Peu à peu, du gaz commence à se dégager puis la réaction augmente rapidement en intensité. La température grimpe très vide. Le gaz qui se dégage passant dans de l’eau de chaux, on constate un fort précipité. Puis la réaction se calme et il reste un liquide vert sombre contenant de l’acide formique dont l’odeur est parfaitement reconnaissable.

- Dans un ballon ou un erlenmeyer de 200 à 250 ml, on verse une cuillerée d’acide oxalique, un peu d’eau et une solution de dichromate de potassium. On bouche à l’aide d’un bouchon percé d’un trou dans lequel passe un tube se rendant dans un drechsel contenant un peu d’eau de baryte. On observe que le liquide prend une teinte de plus en plus foncée puis qu’il commence à mousser et que l’eau de baryte se trouble du fait d’un dégagement de CO_2.

- Dans un mélange d’eau oxygénée et de NaOH, le bichromate de potassium en solution donne un liquide rouge d’où se dégage bientôt de l’oxygène. Sans adjonction de NaOH on obtient une solution mauve à condition d’avoir ajouté au préalable de l’éther.

- En utilisant un agitateur magnétique et un erlenmeyer placé dans un mélange eau-glace, on dissout 50 gr de bichromate de potassium dans 330 ml d’eau. Le sel étant complètement dissout, on ajoute progressivement 85 gr d’acide sulfurique concentré tout en agitant fortement. La température grimpe fortement et l’agitation est utile pour éviter que le liquide n’entre en ébullition. Cela terminé, on laisse refroidir le liquide orange puis on place le flacon dans un nouveau bain d’eau glacée et on y verse très progressivement 20 gr d’alcool éthylique absolu en évitant que la température dépasse une bonne dizaine de degrés. On laisse cristalliser le temps nécessaire en plaçant un couvercle largement percé au-dessus du flacon (afin d’éliminer au maximum la chute des poussières tout en laissant s’évaporer le liquide). Il peut être utile de fragmenter le volume du liquide dans plusieurs cristallisoirs afin d’accélérer le processus de cristallisation. Dès le second jour, il pourra déjà apparaître de beaux cristaux violets-mauves d’alun de chrome. Si, au moment de verser l’alcool, on le fait d’un seul coup, la couleur du liquide passe subitement au vert sombre et il y a une nouvelle forte élévation de température au point que l’ensemble du liquide peut se mettre à bouillir en répandant des vapeurs toxiques et la couleur continuera à évoluer en passant progressivement au bleu d’encre. Dans ce cas, pour provoquer la cristallisation, il faut parfois “ensemençer” la solution avec un cristal déjà existant.

- Dans un mélange sulfo-chromique (bichromate de potassium + H_2SO_4) on verse un peu de chloroforme et on agite. De rouge, la teinte passe au brun.

Sels d’antimoine :

- Préparer une solution d'émétique, laquelle contient du tartrate d’antimoine. Les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique y engendrent des précipités de sous-sels d'antimoine qui se dissolvent dans un excès d'acide. Les bases peuvent agir de même mais tout dépend des concentrations en place. L'acide tannique précipite également. H_2S transforme la solution d'émétique en un beau liquide jaune or à rouge, selon concentration. Si dans ce liquide on ajoute quelques gouttes d’un acide minéral, il y a formation d’un précipité rouge de sulfure.

- Si, dans une solution alcoolique d'émétique on ajoute un peu de teinture d'iode, on observe un changement de couleur vers le jaune et si on laisse ensuite évaporer on a des cristaux d'iodure d'antimoine.

- Dans une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine on verse lentement de l'eau en mélangeant. Il se forme peu à peu un précipité blanc d'oxychlorure soluble dans l'acide tartrique ou HCl si on en verse à nouveau par-dessus.

- Dans de l'ammoniaque, on verse peu à peu une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine. Il se forme un précipité blanc soluble dans HCl.

Arséniates et arséniures :

- Dans une solution d'un arséniate alcalin on verse lentement une solution de $AgNO_3$. Un précipité rouge brique apparaît. Il est soluble dans HNO_3 ou l'ammoniaque.

- Dans la solution d'un arséniate alcalin acidulée par HNO_3 on verse une solution aqueuse de molybdate d'ammonium. Un précipité jaunâtre se forme, surtout à chaud. Le mieux est parfois de préparer la solution d'arséniate acidulée et de la verser dans la solution de molybdate.

- On incorpore de l'anhydride arsénieux dans de l'acide chlorhydrique concentré. Le liquide devient jaune. Sa composition semble variable ou mal définie. On peut considérer qu'il s'agit de chlorure d'arsenic qui se décomposera si mélangé à de l'eau.

Sels de vanadium :

Les sels de vanadium, et plus spécialement le pentoxyde de vanadium V_2O_5, occupent une place particulière dans la chimie démonstrative car la couleur des solutions change en fonction de la valence du métal qui peut être bi, tri, tétra ou pentavalent. D'autre part, dans certains cas, il s'opère des mélanges ou plusieurs valences sont présentes. De telle manière qu'on peut obtenir du jaune, de l'orange, du rouge, du brun, du vert, du bleu et du mauve de tonalités diverses ainsi que de l'incolore !

- On prépare une solution concentrée de pentoxyde de vanadium dans du HCl concentré. Certains auteurs recommandent de chauffer légèrement HCl mais il ne me semble pas que cela soit indiqué car la chaleur risque de déconcentrer l'acide. Il vaut donc mieux laisser la dilution s'opérer pendant plusieurs jours. On obtient ainsi une solution qui est d'abord de couleur brique puis qui, au fil des jours, devient peu à peu de couleur vert-émeraude. Si on dilue la solution de couleur brique dans pas trop d'eau, le liquide devient vert, exactement comme la solution qui sera âgée de plusieurs jours. Si on dilue la solution verte dans l'eau, elle prend une belle couleur bleu ciel. Si on chauffe la solution couleur brique, elle prend d'abord une teinte jaune sale, puis verte et, enfin, une belle couleur bleu-vert. Si on ajoute de l'alcool éthylique à la solution bleue, elle devient verte ; puis, à mesure que l'alcool s'évapore, elle redevient bleue. On peut également remplacer l'alcool par du sucre avec des résultats identiques.

- Si, à la solution chlorhydrique verte obtenue ci-dessus, on ajoute H_2O_2, elle vire au rouge brique puis commence peu à peu à dégager du chlore.

- Si, dans la solution verte, on ajoute beaucoup de carbonate de sodium jusqu'à ce que le liquide cesse de mousser, on obtient un précipité fin jaune-brun.

- Si, dans la solution verte, on ajoute petit à petit de la poudre de zinc ou même un morceau de ce métal, la solution vire progressivement au vert tendre puis au mauve et peut même devenir incolore. Cette réaction s'accompagne évidemment d'un abondant dégagement d'hydrogène compte tenu de la présence de l'acide dans la solution

- Si, à la solution verte, on ajoute une solution de ferrocyanure de K, on obtient un précipité vert. Rien du genre dans la solution incolore obtenue en diluant cette fois le pentoxyde dans une solution de NaOH (voir plus bas).

- Si, dans la solution verte, on ajoute une solution de tanin, on obtient une solution mauve puis bleue.

Dans la solution incolore obtenue en diluant le pentoxyde dans une solution de NaOH (voir pus bas), on obtient au contraire une teinte orange.

- On mélange, à chaud, du pentoxyde de vanadium dans une solution de NaOH et on laisse refroidir. Il se forme une solution de vanadate alcalin incolore (appelée ci-avant et ci-après "solution incolore").

- Si, à la solution incolore on ajoute peu à peu un acide comme HCl, H_2SO_4 ou HNO_3, la teinte vire au jaune-or puis au jaune foncé avant de passer à l'incolore. Rien du genre cependant avec l'acide acétique.

- Si, à la solution incolore, on ajoute un peu de HCl de manière à obtenir une teinte jaune-or et qu'on ajoute ensuite peu à peu une solution de sulfure d'ammonium, la teinte passe du jaune au rouge-orange puis au rouge sang et finalement au brun. En revanche, si on ajoute directement le sulfure d'ammonium à la solution incolore, il se forme un sulfure V_2S_3 de couleur cerise qui se combine à un excès de sulfure d'ammonium pour former un sulfosel.

- On prépare, à froid, une solution de pentoxyde de vanadium dans H_2SO_4 concentré. La couleur de cette solution va également évoluer de jour en jour. Le pentoxyde se dissout lentement tandis que la solution devient orangée puis rouge-orange. Ensuite, lorsque le vanadium s'est dissout, la couleur de la solution pâlit et vire vers le jaune-orange C'est cette solution qui sera appelée ci-après "solution jaune-orange".

- Si on chauffe la solution jaune-orange de pentoxyde, la coloration vire alors au rouge tandis qu'un panache de SO_3 s'échappe.

- Si la solution jaune-orange est versée au compte-goutte avec prudence dans une solution de NaOH bien agitée jusqu'à acidification complète, on observe d'abord que la solution devient laiteuse puis peu à peu complètement transparente. Versée avec prudence dans de l'alcool éthylique, cette solution incolore vire au jaune citron.

- Dans une solution jaune-orange légèrement diluée, on ajoute un peu de sucre et on chauffe. Après quelques minutes, la solution vire au bleu tendre.

- Un peu de la solution jaune-orange est versée dans une quantité à peu près identique d'eau. La couleur jaune disparaît aussitôt. On ajoute ensuite un peu de poudre de zinc. A mesure que ce dernier réagit avec l'acide, la couleur du liquide devient d'un beau bleu tendre puis vire lentement à un mauve très clair.

Le pentoxyde de vanadium se dilue très faiblement dans l'eau (dans mille fois son poids d'eau, en fait) en lui donnant une couleur jaune-citron. Si, à cette solution, on ajoute une solution de sulfure d'ammonium, le liquide vire à l'orange-brun cerise. Si, dans la même solution jaune citron on verse une solution aqueuse d'acide tannique, on obtient d'abord une solution verte qui, peu à peu, vire au bleu très profond. Si, toujours dans la même solution jaune citron on verse un peu de H_2SO_3, la solution se décolore complètement mais très lentement. Enfin, la solution aqueuse réagit, comme d'autres solutions salines, avec divers réactifs comme le ferrocyanure de potassium, le chlorure de baryum ou le nitrate d'argent pour former des précipités de couleurs diverses.

En conclusion de toutes ces expériences sur le pentoxyde de vanadium, on peut dire qu'il mériterait, bien plus que le permanganate de potassium, l'appellation de caméléon minéral.

Autres types de sels minéraux :

- On prépare une solution de molybdate d'ammonium à 10% et on y ajoute un même volume de H_2SO_4 concentré. Ce liquide va peu à peu devenir bleuâtre, mais on peut l'employer avant cela. En le versant dans H_2O_2, on obtient une coloration jaune. Si on ajoute HNO_3 en petite quantité et qu'on chauffe un peu, la réaction s'emballe généralement.

- Dans une solution aqueuse d'un borate alcalin, on verse une solution de chlorure de baryum. On obtient un précipité blanc soluble dans les acides.

- Dans une solution aqueuse d'un borate alcalin, le nitrate d'argent donne un précipité dont la teinte peut varier du blanc au brun selon les concentrations

11.4. REACTIONS AVEC L'ACIDE NITRIQUE FUMANT

L'acide nitrique fumant a des propriétés bien particulières et mérite, pour la cause, un chapitre qui lui soit spécialement consacré.

Cet acide peut s'obtenir auprès de fournisseurs spécialisés ; mais comme sa conservation n'est pas sans poser divers problèmes et qu'on n'en utilise généralement que quelques gouttes par expérience, il est généralement plus commode, pour un laboratoire amateur ou scolaire, d'en préparer à mesure des nécessités selon le processus signalé précédemment.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant dans un flacon contenant H_2S. On observe une très brève inflammation peu spectaculaire après quoi S se dépose sur les parois du flacon en même temps qu'il y a formation de NO_2.

- Laisser tomber quelques gouttes d'acide nitrique fumant dans un flacon de SO_2 qui a été refroidi préalablement à l'aide de glaçons. Des cristaux de sulfate de nitrosyle se déposent sur les parois.

- Laisser tomber une goutte de HNO_3 fumant sur très peu d'acétone : une explosion, heureusement limitée ici, se produit ! Raison pour laquelle on ne conserve jamais ces deux produits dans des bouteilles proches l'une de l'autre.

- Dans une coupelle, laisser tomber deux ou trois gouttes de HNO_3 fumant sur une très faible quantité de formol : explosion dangereuse avec dégagement de NO_2. Une expérience spectaculaire assez semblable peut être conduite avec le même acide non fumant. Voir à ce sujet le chapitre 11.9.

- Laisser tomber une goutte de HNO_3 fumant sur une huile essentielle contenue dans une petite coupelle. Il y a inflammation.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant sur de la poudre de charbon de bois légèrement chauffée. Des particules de charbon incandescentes sont projetées en tous sens.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant dans un peu de méthanol. Il se produit un très fort échauffement et parfois même l'inflammation de l'alcool. En conséquence, il ne faut employer qu'une très petite quantité d'alcool dans une coupelle.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant dans une coupelle dont le fond a été couvert de térébenthine sur une épaisseur de 2 mm. Il se produit une inflammation avec dégagement de fumée noire constituée de particules fines de carbone.

- Laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant sur de l'acide salycilique. On obtient une résine rouge qu'on lave ensuite à l'eau courante puis qu'on fait enfin bouillir dans un peu d'eau. Après refroidissement, des cristaux d'acide nitrosalycilique apparaissent.

- Sur un peu d'aniline pure déposée dans une petite coupelle, laisser tomber quelques gouttes de HNO_3 fumant. Il se produit une réaction vive pouvant être explosive. On observe une coloration bleue ou verte qui devient rapidement rouge par la chaleur dégagée. Si on ajoute un peu d'eau et qu'on laisse reposer, on trouvera une coloration jaune et un liquide bleu au fond de la coupelle. On a obtenu de l'acide carbazotique. La réaction avec l'acide nitrique ordinaire est moins rapide, mais d'autant plus traître car brutale et pouvant, elle aussi, donner lieu à explosion. Pour l'exécuter, on mélange un peu d'aniline à l'acide et on fait très légèrement chauffer en se protégeant derrière un plexiglas. On observe un fort dégagement de vapeurs rouges.

- On prépare les trois substances suivantes : 1 part d'acide sulfurique, 2 parts de benzène et 2 parts d'acide nitrique fumant. En refroidissant énergiquement par un mélange glace/sel, on fait couler lentement l'acide sulfurique dans l'acide nitrique. On obtient ainsi un liquide jaune qui ne dégage plus de vapeurs rutilantes. Ensuite, tout en continuant à refroidir énergiquement, on fait tomber goutte à goutte le benzène dans ce mélange au moyen d'un entonnoir à robinet. Chaque goutte produit comme une petite explosion et il se dégage des vapeurs rutilantes. Veiller à ce que la température ne dépasse jamais 4°. Peu à peu, le liquide passe à l'orange puis au rouge après avoir pris une apparence jaune laiteuse au début. Cela fait, on verse la totalité de ce liquide dans une grande ampoule remplie d'eau distillée. On la ferme par un bouchon rodé et on la retourne lentement avant d'ouvrir le robinet pour permettre l'évacuation de la

pression et le dégazage. On secoue l'ensemble qui devient peu à peu jaune citron. Lorsque le mélange semble homogène et qu'il n'y a plus de parties rouges, on referme le robinet et on place l'ampoule dans sa position naturelle pour laisser décanter. Deux couches se forment : l'une en haut limpide et jaune, une en bas blanc-jaunâtre à la fois opaque et huileuse. On recueille la couche du bas qui est formée principalement de mononitrobenzène (également appelé assez erronément "essence de mirbane" car cela n'a rien d'une essence classique). Ce liquide est versé dans une nouvelle ampoule contenant de l'eau à laquelle on a ajouté de l'ammoniaque. A nouveau deux couche se forment, celle du bas contenant un nitrobenzène plus pur. Il est insoluble dans l'eau mais soluble dans l'éther, l'acide acétique concentré et l'acide sulfurique avec lequel il forme un liquide rougeâtre. Cette substance est utilisée en parfumerie et pour fabriquer l'aniline. L'expérience exige l'usage de benzène pur prévu pour laboratoire car du benzène impur pourrait conduire à l'apparition de produits dangereux car détonants.

- Laisser tomber un peu d'acide nitrique fumant sur des cristaux d'acide tartrique. On obtient ainsi des cristaux d'acide nitrotartrique. On les dissout dans l'eau et on chauffe à 40°. Du CO_2 se dégage et il reste de l'acide oxalique.

11.5. REACTIONS SIMPLES AVEC DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Naphtaline :

- Dans une solution alcoolique de naphtaline, verser peu à peu de l'acide picrique. Un précipité cristallin d'un beau jaune se forme.

- Sur de la naphtaline, on verse HNO_3 concentré en agitant. On obtient un liquide jaune.

- Dans une éprouvette large, dissoudre +/- 1/2 cm³ de naphtaline dans une hauteur de 1 à 2 cm de chloroforme. Rien ne se passe. Y verser un peu de chlorure d'aluminium solide et sec. Ce dernier, sans se dissoudre d'abord, devient vert puis c'est tout le chloroforme qui, peu à peu, devient bleu-encre. Il s'est formé un dérivé de trinaphtylméthane.

- Dans un petit mortier en porcelaine, on écrase une boule de naphtaline puis on verse par dessus une quantité un peu moindre de chlorate de potassium en poudre et on mélange en agitant simplement le mortier. On verse ce mélange dans un bécher de 100 à 150 ml et on vide par-dessus 2 cm de HCl concentré. Une vive réaction s'ensuit avec dégagement d'abondantes vapeurs. A la fin, il reste une substance rougeâtre huileuse et un solide jaune.

Phénol :

- On prépare un mélange de Nitrite de K à 6% dans H_2SO_4 et on y ajoute du phénol. On obtient divers changements de couleur : brun, vert, bleu...

- Dans une grande éprouvette, on verse une part d'ammoniaque fort concentrée puis quatre fois la même quantité d'eau. Ensuite, on verse une part d'eau de javel et, enfin, une part d'eau phéniquée. Le liquide verdit puis bleuit, surtout si on l'agite. On laisse ensuite reposer et il devient brun transparent tout en dégazant si on l'agite.


Illustration 54

- Dans une large éprouvette, on verse une solution assez concentrée de phénol dans le chloroforme. Par-dessus, on verse une solution concentrée de KOH. Il se forme deux couches non miscibles, celle du dessus devenant jaune citron en quelques heures (voir illustration 54). A l'inverse, si on met la potasse dans l'éprouvette sous forme de pastilles, celles-ci deviennent roses puis l'ensemble du liquide prend cette couleur tout en tirant de plus en plus vers le brun. Ce précipité peut se solidifier puis ensuite se liquéfier à nouveau. Si on divise en deux parties cette substance et qu'on fait réagir sur chacune d'elles soit de l'eau, soit de l'acide sulfurique concentré, dans le premier

cas on obtient un liquide transparent et, dans l'autre, un colorant liquide brun rouge.

- Dans un petit erlemeyer, on met un peu de chlorate de potassium puis on y verse du HCl concentré. Lorsque les vapeurs jaunâtres ont cessé, on jette dans le flacon un peu de phénol. Nouvelle réaction avec, cette fois, dégagement de vapeurs rouges. Après repos, on observe la présence d'un corps jaune-rougeâtre : le quinon perchloré $C_{12}Cl_40_4$ d'apparence grasse si on l'écrase entre les doigts.

- Une solution de phénol dans l'alcool éthylique versée dans une solution aqueuse rose de permanganate de potassium la colore en moins d'une minute en jaune-brun.

- On verse de l'eau phéniquée dans une solution de nitrate acide de mercure. Très vite, d'incolore le liquide prend une belle coloration rouge violacé qui, progressivement, vire même au brun.

- De l'acide nitreux fraîchement préparé et froid (voir page 131) est versé sur du phénol. On obtient ainsi un colorant rouge.

Camphre :

- Dans une ampoule à robinet on place du camphre et de l'acide nitrique concentré. En quelques minutes, le camphre est attaqué et une huile jaune surnage. On décante et on conserve l'huile. Si on lui ajoute de l'eau, l'huile se décompose et le camphre réapparaît.

Térébenthine :

- Dans un peu de térébenthine placée dans une coupelle, on fait couler goutte à goutte H_2SO_4 concentré. Il se forme d'abord un liquide huileux brun-rouge qui s'homogénéise peu à peu. On obtient ainsi du térébène.

- Dans un peu de térébenthine placée dans une coupelle, on laisse tomber quelques paillettes d'iode. Il y a comme une petite inflammation et il se forme des substances complexes dont une huile brune.

- On vide l'une sur l'autre des parts égales de térébenthine et d'acide chlorhydrique concentré. Les deux produits ne se mélangent pas mais il se forme rapidement, en bas, un liquide rose puis rouge brun. Il ne variera pas en quinze jours.

- Dans 8 parties d'essence de térébenthine, on fait couler 2 parties d'alcool éthylique puis 2 parties de HNO_3 puis 2 parties d'alcool éthylique, ce mélange étant versé aussitôt dans un cristallisoir à fond bien plat et d'un diamètre suffisant pour que la couche du liquide soit assez mince. Bien verser les trois composants dans l'ordre qui est indiqué ici compte tenu du danger qu'il y a de mélanger, entre eux seuls, l'alcool et le HNO_3. Ce liquide va brunir pendant les jours qui suivent, l'odeur de térébenthine disparaissant peu à peu. Des cristaux de terpine peuvent apparaître vers le troisième jour...

Acide oxalique :

- On verse de l'acide hypochloreux fraîchement préparé sur de l'acide oxalique. Il se dégage du chlore et du CO_2 qui peut être reconnu par barbotage dans l'eau de baryte.

- Dans un ballon, on introduit un mélange d'acide oxalique et de MnO_2. Par un entonnoir à robinet, on y fait couler H_2SO_4 concentré et on recueille le gaz qui se forme dans de l'eau de chaux. Elle se trouble car il s'agit de CO_2.

Tannin ou Acide tannique :

- On ajoute une solution de tannin à une solution de KOH. Le liquide se teint en jaune puis devient de plus en plus rouge à mesure qu'il absorbe de l'oxygène.

- Verser goutte à goutte une solution alcoolique de potasse dans une solution alcoolique de tannin/acide

tannique. On obtient un précipité de tannate de potassium d'un aspect curieux qui se dissout aisément ensuite dans l'eau.

- On prépare une solution aqueuse de tannin et on y verse H_2SO_4 concentré. Le liquide devient brun. Si on verse H_2SO_4 concentré sur le tannin en poudre, il se forme un solide brun qui, en étant chauffé, devient noir. Si on dissout progressivement à froid du tannin/acide tannique dans H_2SO_4 concentré, on obtient une teinte jaune-brun. Si on fait chauffer ce liquide, il se colore en rouge et du SO_2 se dégage.

Acide picrique :

- Dans une solution aqueuse d'acide picrique, on verse une solution aqueuse d'un sulfure alcalin avec excès d'alcali. On obtient ainsi de l'acide picraminique rouge (il faut parfois chauffer un peu). C'est une réaction si sensible qu'elle est capable de détecter 1/5600 d'acide picrique.

- Dans une solution aqueuse d'acide picrique, on verse une solution aqueuse de cyanure de sodium. De jaune, le liquide devient jaune plus foncé. Si on chauffe, il devient rouge. Si on dilue très peu d'acide picrique dans NH_4OH et qu'on ajoute une solution de cyanure de Na, on obtient également une teinte rouge qui fonce peu à peu surtout en chauffant. C'est également une réaction sensible car elle détecte 1/4000 d'acide picrique.

- Si on mélange de l'eau céleste à une solution d'acide picrique, on obtient un précipité jaune vert.

Acide pyrogallique :

Préparer la solution d'acide pyrogallique juste au moment de l'expérience car elle ne se conserve pas.
On fait réagir :
- sur une solution de sulfate ferreux : on obtient une coloration bleu indigo sans précipité.
- sur un lait de chaux : on obtient une coloration pourpre sans précipité.
- sur de l'eau de baryte : on obtient une coloration brune puis noire sans précipité.
- sur une solution de chlorure de fer III : la coloration passe du bleu au rouge brun sans précipité et selon concentration du sel ferrique.

- Dans une solution d'acide pyrogallique on fait couler une solution d'iode dans le chloroforme. On agite fortement à l'air. Le chloroforme s'évapore et l'iode se combine pour donner une coloration rouge.

- Dans une éprouvette étroite, on met 2 cm³ environs d'une solution concentrée d'acide pyrogallique puis on verse 2 cm³ d'une solution de KOH et on bouche immédiatement du doigt avant d'agiter. Il se produit une couleur rouge. On ouvre sur la cuve à eau et l'eau monte car l'oxygène de l'air s'est dissout dans le liquide.

Acide tartrique :

- Dans 2 cm³ d'une solution faible d'acide tartrique fraîchement préparée, on verse quelques gouttes d'une solution de sulfate ferreux ammoniacal à 5% et quelques gouttes d'une solution de NaOH. Le liquide prend alors une teinte verte. On ajoute H_2O_2 et l'on obtient une coloration rouge brique causée par un précipité qui se dépose alors lentement.

Indigo et carmin d'Indigo :

- On prépare une solution pas trop foncée de carmin d'indigo. On y fait couler lentement de l'ammoniaque. De bleue, la solution devient verte.

- On prépare une “solution” aqueuse d'indigo. On y verse une solution acide de chlorate de potassium. L'indigo se décolore.

- On verse HNO_3 concentré sur un peu de poudre d'indigo. La réaction est vive et il se dégage des vapeurs rutilantes. En fin d'expérience, il reste une poudre blanche.

Aniline :

- Dans un peu d'aniline, verser du mélange sulfochromique . On obtient un précipité très rouge, puis violet et bleu.

- Dans 2 cm³ d'aniline, verser lentement HNO_3 tout en agitant. On obtient ainsi une résine jaunâtre un peu semblable à du “soufre gluant”.

- Sur un peu d'aniline dans une éprouvette, faire couler une solution de chlorure d'étain chlorhydrique. On obtient un précipité blanc ressemblant à une couche plastique. On peut le dissoudre dans HCl.

- Dans une large éprouvette, on fait couler deux bons centimètres d’anhydride acétique. Par-dessus, on verse un demi centimètre d’aniline et on mélange un peu. Il se produit un échauffement très important et tout le liquide prend une coloration brun-rouge. Lorsque le liquide s’est refroidi, on perçoit encore l’odeur de l’anhydride. On verse une nouvelle quantité d’aniline. Le même résultat est obtenu. On reversera autant de fois d’aniline qu’il faudra pour que, après l’échauffement considérable de la matière, celle-ci, en se refroidissant, se concrétise complètement en une masse cristallisée rougeâtre d’acétaniline, laquelle est employée dans la fabrication de nombreux médicaments. Elle est soluble dans l’eau.

- Dans +/- 3 cm³ d'aniline, faire tomber une solution concentrée de bichromate de K. Agiter fortement et longtemps. Des boules noires, non miscibles, se forment. Il s’agit d’une substance colorante appelée noir d'aniline. L’expérience peut également se réaliser avec un peu d’aniline mélangée à quelques gouttes de H_2SO_4. Il se forme un précipité blanc qui disparaît ensuite lorsqu’on verse un bichromate dilué. Au lieu de boules noires on obtient dans ce cas une sorte d’encre très noire.

- On mélange une solution aqueuse d’anhydride chromique avec de l’aniline et on agite. Selon le degré de concentration de la solution, on obtient un liquide dont la couleur varie du vert caca d’oie au brun sale, voire même au noir.

- Dans un peu d'hypochlorite de sodium (eau de javel) on fait tomber quelques gouttes d'aniline. On obtient un précipité rouge brique qui se transforme rapidement en gouttelettes huileuses bleu-noir. Si on procède à l'inverse, en versant eau de javel dans l’aniline, la coloration devient de suite bleue. Voici une variante de cette expérience : dans une grande éprouvette, on prépare deux ou trois centimètre d'eau d'aniline qu'on alcalinise fortement par NaOH. On y verse de l'hypochlorite de Na. On obtient une coloration rouge brique. On verse ensuite de l'éthanol. La coloration vire au mauve-bleu.

- Sur quelques gouttes d’aniline déposées dans un tube à essais, on verse de l’eau bromée. Il y a d’abord une sorte de précipité laiteux qui très vite s’éclaircit. Il s’est formé de la tribromaniline.

- Dans une solution de sulfate de cuivre concentrée, on verse de l’aniline. Un précipité vert se forme.

- Dans une solution d’hypobromite de sodium préparée juste avant l’expérience, on fait couler un peu d’aniline. On a un précipité orangé pouvant aller jusqu’au rouge (rouge Kermès).

- Sur quelques gouttes d'aniline on verse1 ml de H_2O et 1 ml de H_2SO_4 puis, ensuite et lentement, une solution d'un chlorate. Si une coloration bleue n'apparaît pas de suite, ajouter un peu de H_2SO_4.

- Sur un peu d’aniline, on verse de l’acide nitreux froid, fraîchement préparé (voir page 131). On obtient ainsi un colorant rouge.

- On verse 3 cm d’une solution de nitrite de sodium dans une large éprouvette et, par-dessus, quelques gouttes d’aniline. On agite vivement afin d’obtenir une émulsion gris-jaunâtre. Ensuite, on trempe un mince agitateur en verre dans l’acide sulfurique et après l’avoir laissé égoutter on s’en sert pour agiter l’émulsion. La présence de cette légère acidification suffit à provoquer une réaction : on obtient un liquide d’un beau jaune soleil au-dessus duquel viennent surnager de petites gouttes d’aniline qui n’ont pas réagi.

Hydroquinone :

L’hydroquinone, qui se présente en paillettes douces au toucher, est actuellement beaucoup utilisée par les personnes à peau sombre afin d’éclaircir cette dernière par action sur la mélanine. C’est

une substance très réductrice qui peut donner une série d'expériences intéressantes. Toutes celles décrites ci-dessous sont à réaliser à l'aide d'une solution aqueuse assez concentrée.

- Dans la solution concentrée rendue basique par l'ajout d'un peu de bicarbonate de soude, on laisse tomber goutte à goutte une solution d'iode dans de l'eau additionnée de KI. A chaque goutte qui tombe, l'iode qui se forme disparaît aussitôt en agitant et la solution prend une couleur de plus en plus jaune.

- Dans la solution concentrée, on fait tomber goutte à goutte une solution aqueuse de permanganate de potassium. Chaque goutte se décolore instantanément en agitant tandis que la solution vire progressivement au jaune

- Dans la solution concentrée, on laisse tomber des gouttes de chlorure ferrique. Chacune donne une traînée verte de sel ferreux puis disparaît tandis que la solution devient progressivement jaune. Un test réalisé à l'aide de sulfocyanure de potassium montre que le précipité obtenu désormais n'est pas le même que celui qui serait obtenu avec un sel ferrique.

- Dans la solution concentrée, on verse un peu d'une solution aqueuse de chromate de potassium puis une ou deux gouttes d'acide sulfurique. Là encore on obtient des changements colorés.

- Dans la solution concentrée, on verse un peu d'une solution aqueuse de nitrate d'argent. Lentement se forme un trouble gris qui se transforme peu à peu en un précipité devenant de plus en plus sombre jusqu'à devenir noir.

- Dans la solution concentrée, on verse un peu d'acétate cuivrique. Le liquide devient jaune or. Si on ajoute un peu de HCl, on obtient alors une couleur vert émeraude.

- On fait dissoudre cette fois un peu d'hydroquinone dans 3 à 4 cm³ d'alcool puis on ajoute une solution de NaOH. Aussitôt le liquide jusque-là incolore vire à l'orange.

Fuschine et Resorcine :

- On prépare une solution aqueuse rose de fuschine. On y verse un peu d'ammoniaque diluée. Le liquide devient incolore. On y verse ensuite de l'acide chlorhydrique. Le liquide se colore en jaune tirant sur le brun.

- On prépare une solution aqueuse de résorcine, puis on y verse très lentement, en agitant, une solution aqueuse bien jaune de chlorure ferrique. Le liquide primitif vire progressivement au mauve puis ensuite au jaune-brun.

- On prépare une solution aqueuse de résorcine légèrement acidulée par H_2SO_4 et on la verse, par parts égales, dans deux éprouvettes différentes. Dans la première, on ajoute une solution de nitrate de potassium ou de sodium. Le liquide prend une teinte jaunâtre. Dans la seconde, on ajoute une solution de nitrite de sodium. Le liquide prend une couleur caca d'oie.

- On fait dissoudre une pointe de lancette de résorcine dans 1 cm³ d'eau et, d'autre part, une pointe de lancette de chlorate de potassium dans 2 cm³ d'eau. On verse 2 ou trois gouttes de la solution de chlorate dans une éprouvette, puis on ajoute 1 cm³ de H_2SO_4. Le liquide devient jaune. Enfin, on fait couler sur le bord de l'éprouvette deux ou trois gouttes de la solution de résorcine. La teinte passe alors du jaune au vert très sombre allant jusqu'au violet/noir.

Albumine (blanc d'oeuf) :

- Dans du blanc d'oeuf, on incorpore 1 volume H_2SO_4 + 2 volumes d'acide acétique. On obtient une coloration rouge.

- Dans du blanc d'oeuf, on ajoute 1 cm³ de KOH en solution aqueuse à 10%. Ensuite, on y fait tomber goutte à goutte une solution de $CuSO_4$ à 1%. On obtient une coloration rouge.

- Sur du blanc d'oeuf, on verse une solution de nitrique ou de nitrate mercurique. On obtient un précipité

blanc qui devient rouge à chaud.

- Sur du blanc d'oeuf on verse du HNO_3 et on chauffe. On obtient une coloration jaune qui est la même que celle que prend la peau à la suite d'une brûlure avec cet acide. Si on ajoute ensuite NH_4OH, la couleur vire à l'orange.

Avec d'autres substances organiques :

- On tapisse le fond d'un bécher (placé dans une coupelle) d'une couche de 1 mm de permanganate de potassium puis on vide par-dessus 1 cm de formol (solution aqueuse de formaldehyde). Après une seconde, une réaction brutale se produit. Une mousse noire s'élève et déborde généralement du flacon pour couler en dehors et s'y transformer en poudre noire de MnO_2. Cette expérience est dangereuse du fait qu'une importante quantité de formaldehyde (methanal) est libérée. Or, ce gaz est extrêmement toxique et brûle les yeux. On utilisa jadis ce procédé, rarement signalées dans des ouvrages de chimie, pour désinfecter des locaux. Il est clair que cette expérience doit s'effectuer à l'air libre ou dans une pièce nue très bien ventilée.

- On prépare une solution concentrée d'urée. On y verse lentement HNO_3 concentré. Parfois, en fonction de la concentration, il faut agiter un moment pour que se forme le précipité blanc de nitrate d'urée. Selon la concentration, on peut également parfois observer un dégagement de CO_2. Le nitrate d'urée obtenu est blanc et peu soluble dans l'eau froide et l'alcool, mais soluble dans l'eau bouillante.

- Dans une éprouvette, on met de l'urée et on vide par-dessus 3 cm de formol additionné d'un cinquième de HCl. Déjà à froid il se forme une sorte de résine blanche quelque peu semblable au formica.

- Dans une grosse éprouvette, on verse une solution saturée de glucose. On prépare ensuite une solution de permanganate contenant poids égal du glucose utilisé. On verse la seconde solution sur la première, en agitant fortement. Il y a élévation de la température et formation lente ou rapide, selon les quantités utilisées, de dioxyde de manganèse qui se prend ici en une masse gélatineuse.

- Dans un flacon qu'on fermera à l'aide d'un bouchon dont le vissage ne sera que très partiel, on met un tiers d'acétone, un tiers de sulfure de carbone et un tiers d'ammoniaque concentrée. Il est inutile d'agiter. Rapidement, il se forme deux couches, l'une laiteuse et l'autre rosée. Puis le rose devient de plus en plus orange-rouge tandis qu'une troisième couche se forme de la même couleur. Après 24h, des gouttelettes huileuses se forment et des cristaux jaunes d'un hydrogénosulfure complexe apparaissent.

- Dans un mortier en porcelaine, on broie un peu de thymol avec de l'hydroxyde de sodium puis on y verse un peu de chloroforme par-dessus. On obtient ainsi une solution violette.

- Dans une éprouvette où l'on a placé un peu d'hydrate de terpine, on verse lentement H_2SO_4 concentré en agitant. On obtient ainsi un liquide rouge assez consistant. Si on le verse ensuite dans une autre éprouvette contenant cinq ou six fois plus d'eau, une substance résineuse blanche précipite. Cette substance se dissout dans l'acétate d'éthyle, nécessaire, parfois, pour nettoyer l'éprouvette. On refait la même expérience, c'est-à-dire que l'on verse de l'acide sulfurique concentré sur de l'hydrate de terpine, puis, cette fois, on ajoute un peu de sucre vanillé. On obtient une couleur violette due à la réaction de la vanilline.

- Dans une éprouvette, on verse deux ou trois centimètres d'eau puis une pincée de gomme arabique et on agite fortement. On obtient un liquide jaunâtre d'aspect grumeleux qui tapisse même les parois de toute l'éprouvette. On ajoute un peu de HCl. Aussitôt, l'acide réagissant sur les gummates, le liquide devient limpide, tout en restant jaunâtre. On verse ensuite une bonne quantité d'alcool éthylique et on agite. Tout le liquide devient blanc car l'arabine est précipitée. Très légère, elle finit par flotter à la surface du liquide.

- Dans une éprouvette où l'on a mis 2 cm^3 de H_2SO_4 concentré, on verse deux gouttes d'essence de lavande et on agite. Tout le liquide prend aussitôt une coloration d'un beau rouge.

- On verse un peu de lait entier dans un flacon. Ensuite, par-dessus, on verse lentement du vinaigre et on agite. On voit peu à peu le liquide devenir grumeleux puis laisser déposer un solide blanc qui est la caséine.

- On verse une goutte d’acide nitrique dans la paume de la main ou sur un doigt. On attend deux secondes avant de rincer à l’eau puis de rincer à nouveau à l’eau bicarbonatée. Dès le lendemain, une tache jaune bien nette apparaît, surtout visible sur une personne de race blanche. Par la suite, la tache durcit et, enfin, une couche de peau morte se détache complètement en larges lambeaux tandis qu’une peau neuve apparaît. La couleur jaune de la peau est due à la formation d’acide picrique. Cette particularité peut être utilisée pour se débarrasser de certaines anomalies dermiques. Elle exige évidemment prudence et savoir-faire.

BRULURES CHIMIQUES

Le moment semble bien choisi pour mettre en garde contre certaines brûlures chimiques. Aussi prudent soit-on, il n’est pas rare que des produits chimiques dangereux puissent entrer en contact avec la peau ou les yeux. Il importe de ne jamais paniquer et de toujours savoir ce qu’il convient de faire d’urgence dans ces cas-là.

Les brûlures par acides et solutions alcalines se révèlent généralement par une sensation de picotement ou une démangeaison qui pousse à se gratter. Il faut aussitôt laver à grande eau la région touchée puis la baigner avec une solution de bicarbonate de soude qui doit toujours être conservée à portée de main. Si la brûlure n’est pas trop conséquente, a sensation de démangeaison doit alors cesser.

Deux brûlures par des acides sont particulièrement redoutables parce que, dans un premier temps, elles ne provoquent pas vraiment de douleur ou de chatouillement : ce sont les brûlures d’acide nitrique et d’acide fluorhydrique.

Le lecteur aura sans doute remarqué qu’aucune expérience avec de l’acide fluorhydrique n’est mentionnée dans le présent ouvrage. Ce produit est si dangereux qu’il doit en effet être banni d’un laboratoire amateur. Il présente en outre tant d’inconvénients possibles pour la verrerie qu’il faut être inconscient pour le manipuler dans un petit laboratoire.

En ce qui concerne l’acide nitrique, on se montrera doublement prudent lors de sa manipulation en évitant que des gouttes de ce dernier coulent ou soient projetées. En cas de nécessité, cependant, on procédera au nettoyage comme pour les autres acides, c’est-à-dire en neutralisant à grande eau puis au bicarbonate. Ne pas hésiter à faire un "pansement" de poudre de bicarbonate humidifiée à conserver sur l’endroit touché par l’acide pendant une minute ou deux. Dans tous les cas, cependant, cet acide provoquera quand même une nécrose de la peau telle que décrite dans l’expérience ci-dessus.

En cas de contact des yeux avec n’importe quel produit chimique, le premier réflexe est de noyer l’oeil dans une grande quantité d’eau. Ne pas hésiter à plonger toute la tête, yeux ouverts, dans un bassin d’eau ou un large évier, puis se rendre à l’hôpital.

Si du phosphore vient à entrer en contact avec la peau, noyer cet endroit d’eau jusqu’au moment où une autre personne pourra venir le nettoyer à l’aide d’un tampon imbibé de sulfure de carbone.

Certains produits chimiques ne provoquent pas de brûlures, mais des empoisonnements ou des intoxications. D’où la nécessité d’être prudent au point même, parfois, de porter des gants chirurgicaux ou même un masque respiratoire spécial.

- On prépare un peu d’amalgame de sodium en faisant réagir, l’un sur l’autre, simplement en les agitant, du mercure et du sodium. On verse cet amalgame dans de l’acide acétique. Il se produit une réaction vive et le mercure peut ensuite être récupéré à l’état naturel.

- On remplit de jus de tomate assez liquide 1/3 d'une éprouvette à pied non graduée de 3 à 4 cm de diamètre. Par-dessus, lentement, on verse 1/3 d'eau de brome bien concentrée. On agite lentement sur toute la hauteur du liquide, soit à l'aide d'une baguette en verre que l'on fait tourner le long de la paroi de l'éprouvette, soit à l'aide d'un agitateur magnétique. Progressivement, diverses couleurs apparaissent, allant du bleu au jaune en passant par le vert. Au final, après un certain temps, le liquide devient complètement jaune-verdâtre (voir illustration 55).

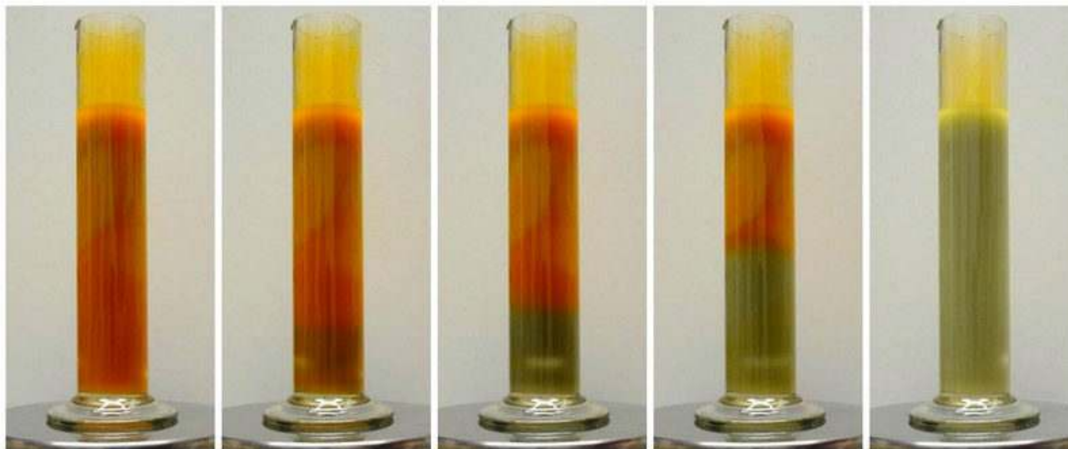


Illustration 55

- Une série d'expériences intéressantes et amusantes peuvent être réalisées avec des fleurs colorées. Elles furent jadis particulièrement étudiées par le chimiste Filhol. On savait depuis longtemps que le gaz SO_2 ou sa dissolution aqueuse (H_2SO_3) avait pour propriété de décolorer instantanément certaines fleurs qui, une fois exposées à nouveau à l'air, reprenaient parfois progressivement leur couleur primitive. Filhol utilisa pour sa part de l'éther mélangé d'un peu d'ammoniaque. Il constata ainsi que beaucoup de fleurs rouges, roses ou violettes devenaient instantanément vertes dès qu'elles étaient plongées dans ce mélange particulier. Les fleurs jaunes, en revanche, n'étaient pas modifiées. Un Italien, Gabba, réalisa de son côté d'autres expériences en utilisant simplement des vapeurs ammoniacales ou d'acide chlorhydrique. Il obtient ainsi des changements de couleurs nombreux, de même que des changements d'arômes. Gabba signala également des modifications de coloration de fleurs lorsque celles-ci étaient touchées par de l'acide nitrique. Il y a dans tout ceci tant de possibilités qu'il faut laisser à chacun le soin d'expérimenter et de découvrir en s'émerveillant car ce sont là des expériences sans risque (jamais on n'a signalé de fleur ayant explosé !).

11.6. QUELQUES EXPERIENCES PARTICULIERES

- Voici une expérience qui ne peut manquer d'intriguer... On commence par préparer une solution aqueuse concentrée d'acide borique. Il faut, pour cela, s'y prendre des heures à l'avance et agiter régulièrement le flacon. En parallèle, on prépare une solution aqueuse à 50% de glycérine. Au moment de commencer l'expérience, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine dans chacun des flacons et on constate que les deux liquides restent incolores. Ensuite, on ajoute quelques gouttes d'une solution de NaOH dans le flacon de glycérine afin de teinter fortement le réactif coloré puis on verse peu à peu la même solution de NaOH dans la solution d'acide borique jusqu'à ce que cette dernière prenne la même teinte que la solution de glycérine. On se trouve donc désormais en présence de deux solutions nettement alcalines. On les mélange alors et on constate que le liquide obtenu redevient complètement incolore. A chaque étape, on a soin de mesurer précisément le Ph des solutions. De quoi avoir une surprise... En fait, le mélange de ces deux solutions alcalines fait se former de l'acide boroglycérique !

- On mesure très précisément une certaine quantité d'alcool absolu et la même quantité d'eau. Les deux liquides sont ensuite versés dans un flacon jaugé dont la jauge est égale à la somme arithmétique des deux volumes mesurés. On constate que ce mélange n'atteint pas le trait de jauge et on doit donc en conclure que, dans ce cas, il y a eu contraction du volume total de liquide. Se méfier, par conséquent, de certaines idées toutes faites : le volume total occupé par deux liquides mélangés entre eux n'est pas nécessairement égal à la somme mathématique des deux volumes de départ ! Combien de gens le savent ?

- On prépare une solution saturée de NaCl dans l'eau et on en remplit deux éprouvettes aux 2/3. Dans la première, on verse de l'alcool et dans la seconde du HCl concentré. Dans l'une et l'autre le NaCl se précipite de sa solution. On secoue chacune des éprouvettes pour bien mélanger. Dans l'éprouvette à HCl les cristaux sont assez gros et tombent rapidement. Dans l'autre ils sont très fins et tombent lentement.

Voici comment réaliser un enchaînement de modifications importantes de l'apparence d'un liquide. Une telle expérience peut parfaitement servir d'introduction à un cours de chimie.
Préparer une solution de carbonate de Na et en verser 3 à 4 cm dans une éprouvette longue et large ou un long tube qui aura été fermé d'un côté par un bouchon. On y versera successivement, jusqu'à formation de précipités bien visibles ou de disparition de ceux-ci, les solutions suivantes :
- du nitrate d'argent –> couleur marron
- de l'hydroxyde de sodium –> noir
- du chlorure de sodium –> blanc (éviter de le laisser trop longtemps exposé à la lumière)
- de l'ammoniaque –> la solution deviendra limpide
- du bromure de sodium –> nouveau précipité blanc jaune
- du thiosulfate de Na –> la solution redeviendra limpide
- de l'iodure de sodium –> nouveau précipité jaune
- du sulfure de sodium –> précipité noir

Un enseignant peut, avec humour, ponctuer cette série des notes d'une gamme complète en demandant à un élève de se prêter au jeu à l'aide d'un instrument.

- Voici une expérience qui peut expliquer un principe de coloration des tissus. Il s'agit de colorer du coton ou de la laine en formant des précipité dans les fibres mêmes de ces tissus. On pourra montrer également que cela ne fonctionne pas avec des fibres synthétiques.
Prendre trois béchers. Dans le premier on met de l'acide acétique dilué. Dans le second une solution de sulfate ou chlorure ferreux. Dans le troisième une solution de ferrocyanure de potassium. On trempe un carré d'étoffe blanche dans le premier puis dans le second et enfin dans le troisième. Le carré d'étoffe ressort alors avec une belle couleur bleue (bleu de prusse). Laisser sécher.
Prendre deux béchers. Dans le premier on place une solution d'acétate de plomb fortement acidulée. Dans le second une solution de bichromate de potassium. On trempe un carré de tissus blanc dans le premier puis dans le second. Il ressort du second coloré en jaune éclatant. Laisser sécher.

- Voici comment transformer du papier filtre : tremper 5 à dix secondes un carré de papier filtre dans H_2SO_4 pur puis le placer dans un petit bécher contenant de l'eau ammoniaquée. L'en retirer et faire sécher. Une fois sec, ce papier filtre sera transformé en papier parchemin. On peut constater que si, au sortir de H_2SO_4, on trempe le papier dans de l'eau pure, il se détruit en se carbonisant.

- Beaucoup d'expériences ont un caractère exothermique, c'est-à-dire qu'elles produisent un dégagement de chaleur plus ou moins important. D'autres, plus rares, ont un caractère endothermique, c'est-à-dire qu'elles absorbent des calories et semblent donc produire du froid. Un exemple simple est celui de l'éther versé sur la main : le liquide capte des calories nécessaires à son évaporation et produit donc une sensation de froid sur la main. Certaines substances, rien qu'en se dissolvant, produisent un abaissement de température. C'est le cas du chlorure d'ammonium lorsqu'on le dissout dans l'eau. Certains mélanges produisent un abaissement de température assez considérable, comme par exemple le mélange glace pilée + chlorure de calcium (voir l'additif 5). Un abaissement de température peut également être obtenu en mélangeant intimement, à sec, 5 parts d'hydroxyde de baryum avec 2 parts de sulfocyanure d'ammonium et en pulvérisant ensuite un peu d'eau sur ce mélange. Idem avec l'hydroxyde de baryum et le nitrate d'ammonium. En utilisant des quantités suffisamment importantes de ces réactifs, on peut même faire geler une légère couche d'eau.

11.7. REACTIONS SPECTACULAIRES

D'un point de vue psychologique et pédagogique, il est clair qu'une réaction chimique spectaculaire est plus susceptible qu'une autre de capter l'attention et d'encourager sa mémorisation ainsi qu'une forme d'engouement pour la chimie. Voici une série d'expériences du genre qui sont aisées à réaliser.

- Une "manip" souvent signalée comme spectaculaire est celle dite du “volcan de Lémery.” C'est pourquoi je l'ai classée ici bien qu'à dire vrai elle soit souvent très peu spectaculaire. Voici comment obtenir les meilleurs résultats. On prend deux parts de poids identique de soufre en fleur et de poudre de fer. Le fer

doit être d'abord lavé à l'éther puis par HCl pour en ôter toute trace de graisse et de rouille. Sitôt bien débarrassé de toute trace de HCl, on le mélange avec le soufre et une petite quantité d'eau afin de former une pâte épaisse qu'on tassera en forme de cône. L'expérience peut se faire à froid mais fonctionne encore mieux si l'eau a été portée à une température de 50 à 70°. Il faut attendre une dizaine de minutes ou même bien davantage. Un moment donné, en quelques seconde, le cône s'échauffe et la vapeur est censée s'en dégager d'un coup, faisant songer à une éruption volcanique, laissant derrière elle une masse noirâtre conique de sulfure de fer. En fait, le dégagement de vapeur d'eau n'est pas toujours facile à voir car il peut être assez progressif. L'expérience mérite d'être faite, mais comme il est particulièrement difficile de savoir à quel moment la transformation se fera, elle ne convient absolument pas pour une démonstration pédagogique.

- Une autre manière de faire se combiner le fer et le soufre consiste à faire un mélange sec de 7 parts de poudre de fer et 4 de soufre en poudre. On touche celui-ci avec un fil de fer rougi. Une vive incandescence se produit et toute la masse se prend en un bloc de sulfure de fer.

- Un autre "volcan" bien connu des laboratoires est celui qu'on peut obtenir en enflammant du dichromate d'ammonium solide disposé en un petit tas conique. Il suffit d'enflammer la pointe à l'aide d'une allumette et la combustion se propage en tous sens en envoyant des flammèches rougeoyantes tandis que se dégage de l'azote et qu'il reste une fine poudre de sesquioxyde de chrome occupant un espace bien plus important que le cône de départ.

- Voici, en quelque sorte, un volcan liquide... On prend un bécher de 100 ml dans lequel on verse un peu moins d'un centimètre l'acide nitrique du commerce. Ensuite, par-dessus, on verse la même quantité d'alcool éthylique à 90-95° et on s'éloigne rapidement. Des bruits secs se font peu à peu entendre, accompagnés de dégagements gazeux. Tout le bécher s'en trouve secoué et peut même en conséquence se déplacer par bonds. Enfin, les claquements secs deviennent plus nombreux et rapides puis, finalement, des vapeurs rutilantes s'élèvent du flacon dans lequel le liquide semble entrer brusquement en éruption en jetant en tous sens des projections (voir illustration 56). Attendre que la réaction soit complètement calmée et noyer d'eau à distance avant de récupérer le flacon. C'est une expérience qui doit se faire à l'air libre, sur une dalle en béton pouvant être tachée, et JAMAIS avec de l'acide nitrique fumant. Toujours employer un flacon à large goulot comme un bécher et ne pas approcher au début, car la réaction met un certain temps à se mettre en route.


Illustration 56

DEUX ACCESSOIRES DE PROTECTION TRES UTILES

Il peut arriver que certaines réactions produisent des projections en tous sens.

Un premier accessoire de protection précieux dans ces cas-là peut être aisément obtenu auprès d'un vitrier. Il suffit de lui commander une petite plaque carrée en verre percée en son centre d'un trou rond d'un diamètre de 2 à 3 cm par lequel on pourra verser un liquide ou laisser tomber un solide. Cette plaque pourra être déposée par-dessus un flacon type bécher de manière à le recouvrir. Elle arrêtera déjà un bon nombre des projections pouvant surgir du flacon.

Un second accessoire de protection peut être aisément fabriqué. Il suffit d'acheter dans un magasin de bricolage une plaque en matière plastique transparente qu'on munira de "pieds" au moyen d'équerres métalliques fixées à sa base. Cet écran mobile sera découpé au préalable à la taille qui paraîtra la plus adéquate afin de pouvoir aisément passer les bras de part et d'autre de ses bords latéraux dans le but d'effectuer une manipulation.

- Dans une éprouvette, on place quelques pastilles de KOH et on verse ensuite de l'acide acétique glacial. Au début il ne se passe rien, puis de petites explosions se font entendre avec, parfois, des projections. La réaction est assez imprévisible et exige donc de la prudence à toutes ses étapes.

- Dans un petit erlenmeyer de 100 ml rodé (ou une simple bouteille de pharmacien fermant bien), on fait dissoudre, à chaud, autant d'acétate de sodium que possible. Il ne faut pas s'étonner : une quantité importante d'acétate est nécessaire. Quand le mélange est bien saturé, on bouche et on laisse refroidir. Quand le flacon est bien froid, on y laisse tomber un fragment d'acétate de sodium ou on touche le liquide avec une baguette de cuivre. La totalité du liquide se solidifie alors, la réaction se propageant de proche en proche à vitesse constante et avec production d'une forte chaleur. On pourra reproduire à nouveau cette expérience en faisant réchauffer le flacon et en ajoutant au besoin un peu d'eau puis de l'acétate. Dans l'enseignement, on conservera un tel flacon pour le réutiliser chaque année en évitant de gaspiller l'acétate.

- Sur un verre de montre, on place des cristaux de chlorure de strontium et on les arrose d'alcool éthylique. On fait ensuite brûler l'alcool et on attend. A mesure que l'alcool disparaît, la flamme s'entoure d'un beau rouge. Cette expérience peut être réalisée avec d'autres sels ainsi qu'avec de l'acide borique afin d'obtenir des colorations différentes de la flamme.

- Dans une éprouvette, on fait un mélange de nitrate d'ammonium et d'hydroxyde de sodium à l'état solide tous les deux. Ensuite, on verse quelques gouttes d'eau. La réaction est très vive et il y a un fort dégagement de NH_3.

- On verse 25gr d'acide sulfurique concentré dans 50 gr d'alcool éthylique absolu. Verser lentement en refroidissant sous l'eau courante. On place ce mélange dans un ballon de 500 ml puis on y verse 50 gr d'acide butyrique et on mélange un peu. On voit apparaître de nombreuses petites bulles ou, parfois, le mélange se met à bouillir d'un coup. Deux couches de réfringence différentes se séparent. Il s'est formé du butyrate (butanoate) d'éthyle qui sent l'ananas et qui, pour la cause, est utilisé dans l'industrie alimentaire et certains cosmétiques. L'addition d'acide sulfurique n'est pas nécessaire ; le mélange d'acide butyrique et d'alcool suffit. Mais dans ce dernier cas, il faut chauffer.

- On mélange 1 part d'alcool méthylique avec 1 part de H_2SO_4 en versant lentement l'acide dans l'alcool tout en refroidissant énergiquement. On place ce mélange dans un ballon puis on y verse 3 parts d'acide butyrique, on mélange rapidement et on attend. Parfois on observe un bouillonnement et en d'autres occasions le liquide se trouble lentement. Deux couches apparaissent. Au-dessus on a du butyrate (butanoate) de méthyle à l'odeur de pomme utilisé comme arôme tant dans l'industrie cosmétique qu'alimentaire.

- Par broyage dans un mortier de porcelaine ou d'acier, on prépare un mélange intime de 30 gr de MnO_2 + 9 gr d'amidon. Un second mélange de 30 gr de H_2SO_4 avec 15 gr d'alcool éthylique est préparé en versant lentement l'acide dans l'alcool et en refroidissant constamment (sous eau courante ou bain eau/glace). On mélange enfin le tout dans un ballon ou, mieux, une poire à décanter dont on ne fixe pas le bouchon. Le formiate d'éthyle, à odeur de rhum, se forme à froid. Il est utilisé dans l'industrie alimentaire comme arôme, mais également comme solvant de l'acétate de cellulose.

- Dans un bécher de 100 ml, on place 1,5 cm de CS_2. On y vide d'un coup sec une même quantité d'une solution concentrée de KOH dans l'alcool propylique. La totalité se prend en une masse jaune-rosâtre plastique qui se lave aisément dans l'eau ensuite.

- Pendant 24h, on laisse digérer 3 boules de naphtaline dans 150 ml de H_2SO_4 concentré. Le liquide vire peu à peu au bleu puis au brun. On verse ensuite ce liquide dans un erlenmeyer (qu'on pourra nettoyer plus tard plus aisément qu'un ballon). Enfin, par petites cuillerées, on ajoute du bichromate de potassium et on agite à chaque fois. Chaque addition de bichromate provoque une élévation de température, un peu de mousse et une légère fumée blanche. Dès que l'on se rend compte que la réaction s'amplifie fortement, qu'il y a des signes d'ébullition du liquide et que la fumée devient plus dense, on pose immédiatement l'erlenmeyer sur une dalle de béton et on s'en éloigne. Bientôt, c'est un geyser de fumée blanche qui jaillit en même temps qu'une mousse noirâtre remplit le flacon. Ce dernier sera ensuite nettoyé à l'eau d'abord puis enfin à l'eau régale.

- Dans une longue éprouvette (+/- 30 cm) on verse 2 cm³ de formol et, par-dessus, 1,5 cm³ de HNO_3 concentré mais non fumant. Le liquide devient assez rapidement jaune puis la réaction s'emballe : il y a ébullition apparente, projections de gouttelettes et dégagement de vapeur d'eau, de CO_2 et de NO_2. En fait, il y a formation d'acide formique qui se décompose. En faisant varier la concentration de HNO_3 et les quantités réciproques d'agents réactifs, on fait évidemment varier la violence de la réaction. Si on utilise de l'acide nitrique fumant, comme décrit plus haut, il faut alors travailler sur de très petites quantités et

préférer une coupelle en porcelaine.

- On fait dissoudre de la potasse caustique dans de l'alcool éthylique. On mélange ensuite cette solution à du chloroforme en excès. La solution s'échauffe peu à peu puis se met à bouillir tandis que du formiate de potassium blanc se dépose et que du chlorure de potassium se dilue dans le liquide.

- Dans une nacelle rectangulaire en porcelaine, verser de la térébenthine. Verser ensuite quelques gouttes de HNO_3 ordinaire. Le liquide jaunit. S'en tenir éloigné. Au bout de quelques minutes, parfois dix ou davantage, la réaction attendue se produit d'un seul coup avec bruit de fusée d'artifice. La substance orange qui reste dans la nacelle peut se nettoyer aisément à l'alcool. Réaction dangereuse car imprévisible. Avec HNO_3 fumant la réaction est instantanée (voir précédemment).

MEFIANCE ET PRUDENCE

Certaines réactions chimiques spectaculaires ont besoin, pour se produire, d'un temps de latence durant lequel rien ne semble se passer. Ce sont peut-être les réactions les plus dangereuses car l'opérateur, croyant que l'expérience a raté, peut être tenté au bout d'un moment, de se saisir du flacon réacteur et, même, de l'approcher de ses yeux. Ce sont là des "réflexes" à proscrire. Dans de tels cas, si vraiment on pense que le temps limite est dépassé et qu'il ne se produira rien, il vaut mieux faire basculer le flacon à l'aide d'une longue pince, en se tenant à distance, et "noyer" ensuite les substances sous le flot d'un grand seau d'eau si, du moins, l'eau ne risque pas elle-même de réagir avec elles.

- Verser de l'aniline dans un petit creuset en porcelaine et ajouter quelques gouttes de HNO_3 ordinaire. Fumées blanches. Si HNO_3 est concentré, la réaction est très vive et il peut y avoir explosion (voir plus haut ce qui est dit de HNO_3 fumant).

- Dans un bécher, on verse du sucre en poudre puis, par-dessus, du H_2SO_4 concentré. On agite très rapidement avec une baguette en verre jusqu'à former une pâte et on abandonne sur un support résistant à la chaleur. Au bout d'une seconde ou deux, la matière se met soudain à gonfler en charbonnant et sort même du bécher. Pour nettoyer ce dernier, on retire le plus gros au couteau, on rince, on frotte avec du papier essuie-tout et on achève à l'acétate d'éthyle. La réaction peut également s'effectuer en milieu liquide et dans ce cas elle peut même être considérée comme plus spectaculaire. Dans un bécher, préparer 50 ml d'une solution saturée de sucre et dans un autre préparer 50 ml de H_2SO_4 concentré. Vider en même temps ces deux flacons dans un grand bécher haut et étroit de 500 ml. La carbonisation produit une forte mousse noire qui débordera largement du flacon qui, pour la circonstance, sera posé sur un support aisément lavable après-coup.

- Dans un bécher de 250 ml, on place du glucose en poudre, puis, par-dessus, du pentoxyde de phosphore (anhydride phosphorique) très avide d'eau. On mélange bien les deux poudres puis on laisse tomber sur celles-ci deux ou trois gouttes d'eau. Aussitôt la matière gonfle et devient charbonneuse en produisant fumées et poussières de carbone. Elle sort toujours du bécher sous forme d'un gros serpent de carbone très léger. Pour récupérer à neuf le flacon, il faut ramasser le plus gros avec du papier essuie-tout, nettoyer ensuite la matière grasse avec de l'acétate d'éthyle, puis utiliser éventuellement de l'acide chlorhydrique.

- Dans une capsule en porcelaine, on place un peu de H_2O_2 à 100%. On y laisse ensuite tomber de l'arsenic en poudre. Selon les quantités en jeu, soit il y a ébullition progressive, soit inflammation. Un très gros dégagement de chaleur est noté. Si H_2O_2 est en excès, tout l'arsenic passe à l'état acide et se dissout.

- Dans un verre à pied, on place une couche de chlorate de potassium surmontée de 5 à 6 cm d'eau ainsi qu'un morceau de phosphore gros comme un demi petit-pois. Par un long tube incliné terminé par un entonnoir, on fait couler très lentement quelques gouttes de H_2SO_4 puis encore quelques-unes et ainsi de suite. A chaque fois que H_2SO_4 rencontre le chlorate il se forme un bioxyde de chlore qui enflamme le phosphore sous l'eau. Cette expérience dangereuse doit être menée avec précautions, d'où l'importance de la longueur du tube amenant l'acide (éloignement du laborantin).

- Dans une petite coupelle en porcelaine, on place une demi cuillerée à café de chlorate de potassium et on noie à l'aide d'alcool éthylique. A l'aide d'une pipette, on verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans le liquide. Une réaction vive se produit et l'alcool se colore en jaune verdâtre, tandis que du bioxyde de chlore se dégage. A chaque ajout d'acide, la même chose se produit. Attention : il ne faut pas ajouter trop d'acide à la fois car il pourrait y avoir inflammation et de dangereuses projections.

- Sur une brique, on place en un petit tas un mélange intime de parts égales de soufre en fleur et de poudre de cuivre. On enflamme au chalumeau. La flamme se propage rapidement à l'ensemble qui devient compact et noir. On a obtenu du sulfure de Cuivre. On peut obtenir de la même manière du sulfure d'aluminium mais la réaction est moins évidente.

- Dans un mortier, on écrase du charbon de bois de manière à l'obtenir en poussière fine puis on le mélange avec du permanganate de K lui aussi préalablement et séparément réduit en poussière fine. On mélange les deux en les remuant légèrement dans le fond d'une coupelle puis on enroule cette poudre, sans la presser, dans un papier filtre ou essuie-tout de manière à former un tube fin dont les deux extrémités seront entortillées. On pose sur une brique et on allume une des extrémités. Lorsque le mélange est touché, il y a combustion vive avec, parfois, petites étincelles.

- On remplit au tiers un bécher d'une solution de chlorure stanneux dans HCl et on place celui-ci au milieu d'un autre, nettement plus grand, le tout étant posé sur un agitateur magnétique en fonctionnement. Dans le chlorure, à l'aide d'une burette à robinet, on fait tomber lentement et goutte à goutte du HNO_3 concentré. En tombant, les gouttes font entendre un petit bruit. Puis du gaz rouge se dégage. Enfin, il y a emballement et le liquide peut sortir du bécher. Voilà pourquoi on l'a placé dans un autre afin d'éviter que l'agitateur soit touché par les sels complexes d'étain qui se sont formés.

- On prend un petit flacon de 100 ml doté d'un col rodé normalisé et fermé par un bouchon en verre entouré d'une bande de téflon. On y verse +/- 30 gr de brome puis 10 à 12 gr de soufre en fleur. Ce dernier disparaît rapidement et le liquide prend la même odeur repoussante que le chlorure de soufre. On ajoute ensuite 25 à 30 ml de CS_2 et on sépare en deux parties. La première est versée dans un bécher de 100ml et la seconde dans un bécher semblable où l'on avait mis, au préalable, un petit morceau de phosphore. On agite ce second bécher pour provoquer la dissolution du phosphore dans CS_2. Enfin, prudemment, à l'aide d'une pipette, on ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque dans chacun des deux béchers. Une réaction très vive s'ensuit. Le liquide entre en ébullition et répand d'abondantes vapeurs. La réaction est encore plus vive dans le second bécher où il peut même se produire une inflammation.

- Dans une coupelle en porcelaine, on place un peu d'anhydride chromique (trioxyde de chrome VI). Par-dessus, on verse un peu d'alcool éthylique. La réaction est brutale : il y a formation d'oxyde de chrome vert. Si on remplace l'alcool par de l'acétate d'éthyle, la réaction demande un certain temps pour s'amorcer, mais le résultat est le même. On obtient encore un résultat semblable en saupoudrant l'anhydride de soufre et en chauffant directement ; mais c'est moins spectaculaire qu'avec l'alcool.

-Voici une expérience qui se fait en deux phases. La première consiste à préparer la substance réactive. Pour cela, on part d'un mélange aussi intime que possible de sable (préalablement lavé avec HCl puis séché) et de magnésium et on le place dans une éprouvette en pyrex ordinaire qu'on laisse ouverte. On chauffe fortement l'éprouvette. On observe alors qu'après de brèves incandescences il s'y forme des masses noires. On laisse ensuite refroidir et on extrait la masse pour la placer dans un assez petit ballon à deux tubulures rodées, l'une raccordée à un entonnoir à robinet et l'autre se terminant par un simple tube. Dans l'entonnoir on place du HCl concentré qu'on laisse tomber goutte à goutte dans le ballon de manière intermittente. Il ne faut surtout pas laisser couler l'acide de manière régulière car à chaque goutte se produit une petite explosion avec flamme. Un abondant panache de fumée sort par la seconde tubulure.

11.8. SOURCES DE FEU OU EXPLOSIONS

Chaque été des adolescents (ou même des enfants !) tentent de fabriquer des "pétards" ou des "carburants de fusée" en utilisant des substances courantes qu'ils mélangent selon des recettes très approximatives qu'ils se transmettent de bouche à oreille ou qu'ils trouvent sur des sites Internet. Et, pour beaucoup d'entre eux, cela tourne au drame : ils y perdent la vue, des doigts ou même la vie. Enseigner et éduquer c'est avant tout informer correctement et non dissimuler ou cacher. Il ne faut jamais oublier que rien n'est plus exaltant, pour un être humain, que de tenter de découvrir ce qu'il a conscience qu'on

cherche à lui dissimuler. Dès lors, il peut être bénéfique d'expliquer clairement les dangers de certaines expériences, et en particulier celles concernant la préparation des mélanges explosifs. L'essentiel est de montrer que de très petites quantités de substances peuvent déjà fournir de bruyantes explosions ou d'importantes projections et qu'il faut donc toujours agir avec une extrême prudence, d'autant plus que certains mélanges sont particulièrement sensibles aux chocs et à l'échauffement en cours même de préparation. Voici donc quelques "recettes" à utiliser avec modération pour montrer et expliquer ces choses. Appliquées comme il est dit ici, elles seront spectaculaires mais bien moins dangereuses que certaines choses qui se trouvent désormais librement sur Internet ou dont parlent de manière imprécise des amateurs qui se croient à tort éclairés. Je commencerai, en bonne logique, par les "recettes" faisant appel à du désherbant très ordinaire (chlorate de soude) ou à des pastilles pour la gorge (chlorate de potassium).

- Dans une petite coupelle en verre, disposer un mélange poudreux intime de chlorate de K + soufre, sucre, amidon ou sciure de bois (choisir un des quatre et non les quatre !). Effectuer ce mélange en l'agitant très doucement et brièvement. Laisser ensuite tomber sur ce mélange quelques gouttes de H_2SO_4 concentré. L'ensemble s'enflamme vivement. Cette inflammation, en elle-même, n'est pas dangereuse ; c'est la préparation qui l'est car le mélange peut spontanément s'enflammer ou exploser par choc, compression ou frottements.

- L'expériences précédentes conduit à expliquer comment se fabriquaient les allumettes anciennes : faire une pâte très solide d'un mélange d'amidon et de chlorate de potasse (mettre très peu d'eau). Y tremper des bâton de bois et laisser sécher. Si ce bout enduit est plongé dans H_2SO_4, il y a inflammation. Avant de recouvrir de cette pâte le bout de bois, on peut également le tremper dans du soufre liquide, mais ce n'est nullement nécessaire.

- Sur une pierre réfractaire creusée en son centre, placer un mélange intime de sucre en poudre et de chlorate de potassium. Disposer ce mélange non tassé en ligne plutôt qu'en tas (une ligne de 5 cm sur 0,5 cm est suffisante). Ce mélange sera réalisé en l'agitant très brièvement. Eviter absolument, ce faisant, de comprimer les particules car le mélange est sensible aux chocs et à l'échauffement par simple frottement des particules entre elles. Savoir également qu'il peut réagir spontanément avec certains métaux et qu'il ne faut donc utiliser que des récipients en verre, en porcelaine ou en terre réfractaire. Toucher le mélange avec une longue tige métallique portée au rouge. Une inflammation vive avec flamme très blanche se produit tout en dégageant beaucoup de fumée.

- Sur une brique ou une pierre plate, placer un petit mélange intime (mais pas tassé) de chlorate de Na + sucre (le sucre peut être remplacé par de la farine ou de la sciure de bois). Ce mélange ne devra pas être supérieur à la taille d'un gros pois. Donner un choc à l'aide d'un marteau. Le mélange explose, comme un pétard.

- Réaliser un mélange intime de poudre de zinc avec la moitié de son poids de fleur de soufre. Placer ce mélange dans une nacelle de porcelaine ou sur une brique. Le toucher à l'aide d'un fil de cuivre porté au rouge dans la flamme d'un chalumeau tenu éloigné. L'inflammation est brutale. Si un peu de ce mélange originel est porté dans la flamme sur une tige de cuivre, il y a inflammation très brève de couleur verte. Ce même mélange détone s'il est posé sur une pierre en un tas gros comme un pois et frappé à l'aide d'un marteau.

- Un mélange de zinc en poudre et de chlorure de manganèse explose si on le chauffe. A réaliser avec une très petite quantité de substance.

- Dans une coupelle, on place un mélange intime de 4g de nitrate d'ammonium + 1 g de chlorure d'ammonium dont les composants ont été finement pulvérisés séparément au mortier. On saupoudre le tout de poudre de zinc. On laisse tomber quelques gouttes d'eau. Il y a inflammation, forte chaleur et fumées.

- Une goutte d'une solution de SO_2 dans l'ethanol est déposée sur un petit tas (gros comme deux pois) de chlorate de K. Il y a explosion.

- Ecraser séparément, au pilon de porcelaine, du NaCl puis du permanganate de K et en déposer un peu dans le fond d'un creuset en les remuant légèrement pour obtenir un mélange intime. Sur ce mélange, on fait tomber un peu de H_2SO_4 à l'aide d'une pipette et on se recule aussitôt. Un gaz brun va s'échapper et la réaction va s'emballer donnant un abondant nuage de MnO_2 très fin.

- Dans une éprouvette, on verse 2 cm de H_2SO_4 concentré. A l'aide d'une pipette touchant la paroi de l'éprouvette, on y vide ensuite la même quantité d'alcool éthylique en le laissant couler doucement pour éviter que les deux produits se mélangent. On ajoute ensuite 1 cm d'eau dans cet alcool en agissant avec précaution pour éviter le mélange de cette eau avec l'acide. Enfin, on laisse tomber dans l'éprouvette un grain de $KMnO_4$ de la taille d'un petit pois. L'éprouvette devient alors le siège d'une sorte d'orage. Un produit vert, l'heptoxyde de dimanganèse, monte vers l'interface et produit des étincelles en oxydant l'éthanol en CO_2. Il y a également formation d'ozone... Se tenir à bonne distance pendant tout le cours de l'expérience et quand celle-ci paraît terminée, renverser l'éprouvette dans une substance absorbante (terreau ou sable sec) avec une longue pince avant de s'approcher. Remarque : Lorsqu'on introduit du permanganate dans H_2SO_4 pur à zéro° il se produit une coloration verte due à de l'anhydride permanganique et il se sépare une substance oléagineuse se réunissant en un liquide brun. Ce mélange est instable et explosif. Il détone systématiquement à 40°.

- Dans un petit bécher on place une quantité de permanganate de potassium égale à un petit pois. On ajoute trois goutte d'acide sulfurique concentré. Enfin, avec prudence, on laisse tomber une goutte d'alcool éthylique. Il y a inflammation.

- Un mélange de magnésium et d'iode s'enflamme au contact de l'eau que l'on peut verser sur lui à distance raisonnable à l'aide d'une longue pipette ou d'une pissette.

- Un mélange de poudre de zinc et d'iode s'enflamme et donne des vapeurs d'iode si on laisse tomber dessus quelques gouttes d'eau.

- Placer un morceau de P sur des paillettes d'Iode. Une inflammation se produit rapidement. Divers ouvrages signalent que du phosphore et de l'iode mis chacun dans deux coupelles différentes placées sous une cloche en verre produisent une inflammation. En fait, cela n'arrive que rarement ! Il faut en effet réunir des conditions optimales de température, de quantités de substances, de volume de cloche et... avoir bien le temps !

- Dans une éprouvette d'une vingtaine de centimètres de long et d'un diamètre de plus ou moins 25mm, on verse 5 cm de HNO_3 concentré puis 1 cm d'eau en veillant à ce qu'ils se mélangent le moins possible. Ensuite, on fait tomber dans ce liquide quelques petits fragments de phosphore, sans dépasser, en tout, la taille d'un pois. Enfin, on fait tomber dans l'éprouvette maintenue verticalement par une pince et un pied, un demi centimètre cube de chlorate de potassium en poudre. Ce dernier descend dans le liquide et, peu à peu, on entend de petites déflagrations. Par moments, des flammes sont visibles au fond du liquide.

- Dans une coupelle en verre de +/- 4 cm de diamètre, on place quelques petites rognures de zinc ainsi que quelques petits morceaux de phosphore jaune dont le volume total ne dépassera pas 1/2 pois. Par-dessus et juste assez pour noyer le tout, on verse du H_2SO_4 dilué. De préférence, il faut chauffer au préalable l'acide à +/- 40°. Aussitôt, de l'hydrogène phosphoré se dégage en volutes de fumée blanche. Dans certains cas, il y a inflammation spontanée avec flamme jaune et petites projections (voir illustration 57). Dans tous les cas, l'odeur alliacée de la phosphine est bien identifiable. Eviter cependant de respirer celle-ci car c'est un dangereux poison.



Illustration 57

- Dans une nacelle en porcelaine, on place du nitrate de potassium et un morceau de phosphore qu'on allume à l'aide d'un long fil de cuivre ou de fer chauffé. On remarque que la flamme est plus forte lorsque le phosphore atteint le nitrate.

- Dans une petite éprouvette d'un diamètre intérieur ne dépassant pas 6 à 8 mm, on place au maximum 1 cm³ d'un mélange de nitrate de potassium et d'acétate de sodium. On le chauffe par un chalumeau en se tenant à distance. Le mélange commence par se liquéfier puis change progressivement d'aspect jusqu'à ce qu'il atteigne une température de +/- 350°. A ce moment-là, la totalité de la masse explose en envoyant un jet de gaz brutal hors de l'éprouvette.

- On prépare une dissolution de phosphore dans CS_2 et on en verse quelques gouttes sur un tas de chlorate de potassium grand comme un gros pois placé dans une coupelle en PVC. Lorsque le CS_2 s'est complètement évaporé, une fort explosion se produit. Attention : la nacelle utilisée ne doit pas être en matière cassante comme par exemple la porcelaine, car des morceaux de celle-ci, particulièrement coupants, pourraient être projetés en tous sens et blesser. La réaction est d'autant plus dangereuse qu'elle ne se produit pas toujours à la disparition apparente du sulfure de carbone. En effet, le chlorate jaunit peu à peu et ce n'est qu'après un certain temps, sans crier gare, qu'il explose.

- Dans un petit flacon fermant bien, on fait dissoudre un morceau de phosphore gros comme un demi pois dans 50 ml de CS_2. Ensuite, à l'aide d'une pipette en PVC, on prélève quelques gouttes de cette solution et on les verse sur un papier filtre. Il suffit de secouer quelque peu ce papier filtre devant soi pour que le solvant s'évapore et qu'aussitôt le papier filtre s'enflamme. Cette expérience peut être à l'origine d'un tour de magie consistant à faire flamber du papier après l'avoir "mouillé".

- Dans un bécher de 300 à 500 ml, verser 10 ml d'essence de térébenthine. Dans un autre bécher de 50ml, verser un mélange de 15ml d'acide nitrique concentré (mais pas fumant) et de 5ml d'acide sulfurique concentré. Vider d'un seul coup ces acides dans le grand bécher et s'écarter. On perçoit un sifflement, puis des fumées noires et enfin de hautes flammes. Au final, le bécher contient une substance rouge dure et poreuse qu'on pourra enlever du verre avec le côté tampon d'une éponge à récurer. Voir en 11.8 ci-dessus une manière de réaliser cette expérience avec moins de violence.

- Une feuille d'étain mise en contact avec une solution de nitrate de cuivre II réagira par explosion ou inflammation selon les quantités de matière et la concentration de la solution.

- Voici comment réussir la célèbre expérience du “serpent des pharaons” que l'on trouve décrite ici et là dans la littérature ou sur Internet...
Dans un erlenmeyer de 150 ml, on verse 15 ml de HNO_3 concentré et 3 ml de mercure. Comme d'abondantes vapeurs nitreuses se dégagent aussitôt, on place ce mélange à l'extérieur ou on le relie à un tube d'évacuation branché sur ventilateur externe. On attend que la réaction se termine. Généralement, on trouve dans l'erlenmeyer une cristallisation blanche humide avec, encore, quelques gaz rutilants.
On ajoute alors de l'eau en veillant à ne pas trop en mettre afin qu'il ne se produise pas un précipité. Le nitrate de mercure se dissout dans l'eau tant que celle-ci reste acidulée. Le liquide obtenu est versé dans un second erlenmeyer ou une large éprouvette. On y ajoute alors une solution de thiocyanate de potassium ou d'ammonium. Il se forme aussitôt un précipité blanc assez lourd. On agite et on verse dans un cristallisoir ou une coupelle de porcelaine. On laisse reposer, puis on verse le liquide en excès. On triture alors la pâte blanche en y ajoutant un peu de nitrate de potassium et de la gomme arabique. Enfin, à l'aide de papier filtre ou de papier essuie-tout, on essaye encore d'absorber le maximum de liquide puis on place sur un radiateur. A mesure que l'ensemble s'assèche, on compacte le solide blanc à l'aide d'une spatule en PVC. Quand, enfin, ce solide est bien sec, on l'enflamme en plein air à l'aide d'une simple allumette. Alors se produit le fameux “serpent de pharaon” qui consiste en un allongement de la masse sous



Illustration 58 A



Illustration 58 B

forme de tubes et rubans multiformes (voir illustrations 58 A et B). L'inflammation doit absolument être effectuée en plein air pour éviter de respirer les vapeurs qui se dégagent. L'intérieur de la coupelle dans laquelle a lieu l'inflammation se recouvre d'une suie noire. Un autre moyen, plus simple, est de faire réagir directement le sulfocyanure de potassium ou d'ammonium sur un sel mercurique afin d'obtenir le précipité adéquat qui sera ensuite décanté et séché.

- Un autre moyen d'obtenir des "serpents" de matière consiste à mélanger ensemble du sucre en poudre et du bicarbonate de sodium. On les tasse à ras bord d'une éprouvette de 3 ou 4 cm de haut et de 15mm de diamètre. On arrose ensuite le tout d'alcool méthylique ou éthylique jusqu'à ce que la masse soit bien imprégnée. Enfin, on y met le feu. On observe alors la formation de petits serpents noirs de carbone.

AVIS AUX ARTIFICIERS EN HERBE

Les amateurs d'explosifs et d'explosions auront compris, en lisant ce qui précède, que je n'ai décrit là que des procédés destinés à obtenir des mélanges ou des substances difficilement transportables car instables. Il est donc illusoire de songer à les utiliser pour faire des bombes puisque l'artificier en herbe serait généralement la première (et dernière) victime de ses engins destructeurs.

On trouve, dans beaucoup d'ouvrages de chimie, des descriptions ou des informations qui semblent permettre de fabriquer des explosifs stables comme par exemple le fulmicoton (ou nitrocellulose). Cependant, on se rappellera de ce que j'ai dit en début d'ouvrage : nombreuses sont les descriptions d'expériences qui sont imprécises, lacunaires ou même erronées. Et cela est aussi vrai concernant l'obtention de matières explosives stables. Dès lors, ce n'est pas vraiment dans les cours de chimie qu'il faut aller chercher des méthodes précises pour fabriquer des explosifs si l'on tient à sa propre vie !

12. REACTIONS PHOTOCHIMIQUES

- Préparer trois éprouvettes contenant chacune 3 cm³ d'eau. Dans la première, dissoudre une pointe de spatule de $FeCl_3$. Dans la seconde, une pointe de spatule de ferricyanure de K. Dans la troisième, une pointe de spatule d'acide oxalique. On mélange d'abord la première et la seconde afin d'obtenir un liquide transparent brun. Puis, à l'abri de la lumière, on mélange la troisième qui donne une solution d'un vert émeraude. Cette solution est versée sur un papier filtre. Mise à la lumière, elle devient rapidement bleue.

- Mélanger une solution de KI avec une solution d'acétate de Pb. On obtient un précipité jaune canari grumeleux. Y ajouter de l'empois d'amidon et mettre au soleil. Le côté ensoleillé devient mauve.

- Mêmes possibilités avec un simple mélange de nitrate d'argent et d'eau salée : dans ce cas, le précipité d'abord blanc bleuit de plus en plus jusqu'à devenir mauve ou noir selon la durée d'exposition.

Les trois expériences ci-dessus peuvent être grandement améliorée de la manière suivante : en opérant en lumière inactinique ou à très faible luminosité, les précipités sont mêlés à une solution aqueuse chaude de gélatine ou, mieux, d'agar-agar. Ce mélange est immédiatement coulé dans une boîte de pétri puis laissé à refroidir dans le noir absolu. Au préalable, on aura découpé un carton pouvant s'ajuster exactement dans la boîte de pétri et comportant, en quelques endroits, des découpes caractéristiques de formes diverses. Après 24 heures, lorsque le mélange de la boîte de pétri sera bien durci, on déposera dessus le carton prédécoupé et on emportera la boîte au soleil ou on l'illuminera au moyen d'une ampoule lumineuse classique ou, mieux, d'une ampoule UV. Après quelque temps, on montrera que seules les parties découpées ont changé de couleur. On aura ainsi réalisé, en quelque sorte, une “photographie.” Pour plus de sécurité dans la préparation des précipités ci-dessus décrits, l'usage de flacons en verre inactinique est évidemment recommandé.

- En faible lumière, on dissout un peu d'iodoforme dans quelques millilitres d'alcool éthylique contenus dans une éprouvette en verre incolore fermant hermétiquement. On la place ensuite au soleil. Lentement, la teinte vire au jaune foncé, puis à l'orange, puis au rouge et même au violet. On peut utiliser un flacon témoins en verre brun pour comparer. La même expérience peut également être faite en dissolvant l'iodoforme dans CS_2 ou dans l'éther. La dissolution y étant meilleure, la coloration au soleil est plus rapide encore. Elle est due à une libération d'iode. De tous les composés iodiques, l'iodoforme est sans doute le plus sensible à la lumière. Même à l'état solide, il convient de le conserver en flacon brun et dans un endroit sombre.

13. REACTIONS A CHAUD AVEC AU MOINS UN LIQUIDE

13.1. REACTIONS AVEC DES METAUX OU DES METALLOIDES

Fer, Zinc, Cuivre,Etain, Plomb :

- Faire bouillir un long moment de la poudre de fer dans une solution de cyanure de sodium puis constater, par diverses comparaisons de précipités, qu'il s'est formé du ferrocyanure de sodium.

- Le zinc réagit avec NaOH en solution concentrée quand on les chauffe ensemble. Il y a formation d'un zincate de sodium. Avec KOH, la réaction est moins évidente.

- A chaud, le cuivre réagit avec HCl concentré et H_2SO_4 (voir précédemment la préparation du chlorure de cuivre et celle du dioxyde de soufre).

- On plonge une lame de cuivre dans un flacon où l'on a mélangé une solution H_2SO_3 avec de l'acide chlorhydrique. On chauffe. Le cuivre se recouvre d'une couche noire de sulfure.

- A chaud, l'étain réagit vivement avec HCl en solution concentrée.

- Le plomb réagit avec l'acide sulfurique à chaud mais pas à froid, d'où l'utilisation de cuves en plomb pour la fabrication de cet acide.

- Un morceau de plomb chauffé dans l'acide formique réagit avec ce dernier. Le liquide devient trouble.

Magnésium, Aluminium :

- Dans une éprouvette de type Pyrex, on mélange un peu de tournure de Mg avec du mercure. Il ne se passe rien, sauf que la tournure devient noire. On fait ensuite chauffer Hg. Une sorte d'ébullition se produit et le métal devient gris terne et moins mobile. Il s'accroche désormais aux parois de l'éprouvette. On peut nettoyer avec HNO_3. Attention ! La réaction est alors brutale avec abondantes fumées rouges toxiques. Une partie du Hg peut être ainsi récupérée.

- On place de petites rognures de Mg dans un peu d'eau et on chauffe jusqu'à ébullition puis on cesse de chauffer. Lorsque l'ébullition cesse, on voit que le magnésium continue à réagir avec l'eau pour former du H_2. C'est la raison pour laquelle il ne faut jamais utiliser de l'eau pour éteindre un incendie proche de réserves de Mg.

- Placer de l'aluminium dans HNO_3 concentré. Rien ne se passe. Chauffer. Il y a dégagement de NO qui devient NO_2 au contact de l'air et du nitrate d'aluminium se forme.

- Mettre un peu d'aluminium en poudre dans une solution d'un carbonate alcalin et chauffer. On observe une réaction. D'où le danger de cuisiner, parfois, dans des marmites et casseroles en aluminium !

- L'aluminium n'est attaqué ni à chaud ni à froid par l'acide acétique. Néanmoins, si à de l'acide acétique légèrement dilué on ajoute du chlorure de sodium, l'aluminium se ternit d'autant plus rapidement que la réaction se fait à une température proche de l'ébullition. D'où le danger, encore une fois, de certaines cuissons dans des casseroles en aluminium.

- De l'aluminium en poudre placé dans HI en solution ne réagit pas. Mais si on chauffe, la réaction est nette.

Mercure :

- Dans un bécher, on place 45 gr de Hg, 15 gr de soufre, 60 ml d'eau et 9 gr de KOH. On chauffe le tout au bain marie à 80° en agitant beaucoup jusqu'à disparition quasi complète du mercure. On laisse décanter. On vide le liquide rougeâtre (polysulfure de Hg) et on conserve la poudre noire qui s'est déposée. Cette poudre est un sulfure de mercure (cinabre). On la chauffe dans un kjeldahl dont le col est naturellement refroidi. Des goutte de Hg apparaissent sur les parois froides du col.

- On prépare un mélange de 30gr de mercure avec 10 gr de soufre en fleur et on mélange au pilon jusqu'à obtention d'une poudre noire. On verse celle-ci dans une large éprouvette dans laquelle on vide par-dessus un mélange refroidi de 6 gr d'hydroxyde de potassium dans 40 ml d'eau. On mélange bien à l'aide d'un bâton de verre et on plonge dans un bain marie à 80°. Le liquide rougit peu à peu en même temps que des parties solides rouges se déposent sur le verre. Il s'agit là du sulfure de mercure artificiel que les peintres de jadis appelaient le vermillon.

- Dans une éprouvette, on verse deux gouttes de mercure et on recouvre de quelques centimètres d'une solution aqueuse d'anhydride chromique (oxyde de chrome VI). On chauffe. Rapidement, la liqueur se trouble et il se dépose de l'oxyde de chrome III vert.

- Certains auteurs prétendent que le mercure et l'aluminium ne s'amalgament pas tandis que d'autres disent, au contraire, que tous deux s'amalgament aisément. La vérité se situe, comme souvent, entre ces deux opinions extrêmes. Pour amalgamer le mercure et l'aluminium, il faut procéder comme suit : on place un peu de mercure et de la poudre d'aluminium dans une éprouvette que l'on remplit de CO_2 puis qu'on ferme à l'aide d'un bouchon muni d'une soupape permettant d'évacuer une surpression. Un bouchon de type "capuchon" en caoutchouc ou silicone peut convenir si on le perce au préalable d'un trou d'épingle. On chauffe le mercure jusqu'à ébullition et on le conserve en cet état une minute ou deux. Ensuite, on laisse refroidir et, éventuellement, reposer 24 ou 48h. En versant ensuite de l'eau dans l'éprouvette, on verra que, lentement, une réaction s'amorce, laissant dégager du gaz.

Bore et Bismuth :

- On place un petit morceau de bore dans une éprouvette et on vide par-dessus un centimètre ou deux de HNO_3 concentré. Rien ne se produit. On chauffe et, aussitôt, le liquide jaunit puis rougit tandis que se dégagent d'abondantes vapeurs rougeâtres. Dans cette réaction, de l'acide borique se forme.

- On place un morceau de bismuth dans H_2SO_4 concentré. Il ne se passe rien. Si on chauffe, l'attaque commence. On cesse de chauffer : ralentissement progressif de la réaction et dépôt blanc dans l'éprouvette.

Antimoine :

- On fait chauffer H_2SO_4 concentré avec des morceaux d'antimoine et on évacue le SO_2 produit. Le liquide devient d'abord rose à mauve puis bien transparent et enfin un peu jaunâtre. Si on cesse de chauffer, le contenu du flacon se prend peu à peu en une masse blanche cristalline de sulfate d'antimoine. Si on verse de l'eau dans le flacon, il se forme un précipité blanc d'oxyde.

- Chauffer de l'antimoine + HNO_3. Du NO qui devient NO_2 au contact de l'air, se dégage et il se forme du

nitrate d'antimoine. Si on calcine, on obtient de l'anhydride antimonique Sb_2O_5 qui peut être dissout dans HCl pour former $SbCl_5$.

13.2. REACTIONS AVEC DES NON-METAUX

- Chauffer du soufre dans H_2SO_4 concentré. Le soufre forme d'abord des globules rouges puis SO_2 se dégage. La mousse est abondante.

PRECAUTIONS QUAND ON CHAUFFE H_2SO_4 CONCENTRE

En chauffant, l'acide sulfurique concentré fait de gros soubresauts qui peuvent parfois nuire à une réaction ou être dangereux. On élimine ce problème de trois manières différentes possibles : en ajoutant dans le flacon quelques tessons de poterie, des fragments de pierre ponce ou un peu de sable bien nettoyé au préalable par HCl (et dont il est utile, pour cette raison, de conserver toujours une petite provision).

- Dans un grand ballon (risque d'emballement de la réaction), chauffer du soufre en fleur dans HNO_3 concentré. On observe des vapeurs nitreuses et formation de H_2SO_4 mise en évidence par $BaCl_2$. La réaction se produit déjà à froid avec HNO_3 fumant.

- On fait bouillir pendant une heure quantités égales de soufre et d'hydroxyde de calcium dans de l'eau. Le liquide devient de plus en plus brun-rouge. On le filtre. Il contient du pentasulfure de calcium CaS_5. Si l'ébullition avait été courte, on aurait obtenu du bisulfure de calcium CaS_2. L'expérience peut ne pas s'arrêter là. En effet, après décantation et filtration, on peut verser lentement le liquide dans une grande ampoule (refroidie de préférence à -10°) contenant HCl légèrement étendu d'eau. On agite tout au long qu'on verse. Il se forme un lait blanc jaunâtre de soufre et des gouttes oléagineuses jaunes qui se rassemblent au fond. Cette substance est du H_2S_2, du bisulfure d'hydrogène à l'odeur de H_2S très prononcée. Il est indispensable de procéder comme dit parce que le bisulfure se conserve dans les acides mais se décompose sous l'influence du sulfure de Ca, ce qui arriverait si on versait HCl dans le polysulfure. Le H_2S_2 se décompose par MnO_2, des sulfures, du sucre ou de l'amidon. Il est en outre décomposé explosivement par de l'eau alcaline...

- Dans H_2O, faire bouillir du soufre et pas mal de CuO. On obtient CuS qui précipite et $CuSO_4$ bleu en solution.

- Dans un ballon de 100 ml à col étroit, on place 50 ml d'eau et un demi cm³ de phosphore jaune. On verse ensuite un volume de fleur de soufre trois ou quatre fois supérieur à celui du phosphore. On place sur un agitateur magnétique (qui entraînera le soufre vers le fond) et on chauffe jusqu'à +/- 60-70°. Le liquide s'éclaircit, le soufre se combinant au phosphore pour former un liquide jaunâtre nauséabond qui s'agglutine autour de l'aimant et qui est du protosulfure de phosphore. En laissant reposer, on constate que ce liquide s'altère rapidement au contact de l'air et de l'eau en devenant laiteux.

- On fait chauffer du soufre dans de l'anhydride acétique. S'il est en excès, il ne s'y solubilise qu'en partie, le liquide se teignant en jaune et un globule liquide de soufre restant au fond de l'éprouvette. On laisse ensuite refroidir. Le soufre cristallise alors en barbes légères.

- Dans un grand ballon d'au moins un litre, on place 15 gr de phosphore rouge. On y fait ensuite couler 100 ml d'acide nitrique concentré dilué de moitié. La réaction commence à froid, mousse beaucoup et risque même de s'emballer. Pour contrecarrer cet emballement, on peut placer le ballon dans des glaçons. Des gaz toxiques s'échappent ainsi que de l'acide nitrique en vapeur qui redescendra dans le ballon grâce au refroidissement prodigué par un réfrigérant vertical dont le ballon aura été coiffé. Si le liquide cesse de mousser et qu'il y a encore du phosphore dedans, il faut rajouter de l'acide nitrique. A l'inverse il faut rajouter du phosphore. Au final, il ne reste que de l'acide phosphorique sirupeux qu'il faut décanter.

- Dans un ballon de 100 ml on met quelques petits fragments de phosphore jaune et +/- 25 ml d'eau. On

verse ensuite +/- 20 ml de H_2SO_4. La température augmente. Si nécessaire, on chauffe un peu pour faire fondre le phosphore. Ensuite, on laisse tomber un morceau de zinc dans le ballon. L'hydrogène qui se dégage a fortement l'odeur d'ail du phosphure d'hydrogène et le phosphore disparaît peu à peu. Bien ventiler ou faire à l'extérieur.

- On utilise un erlenmeyer rodé de 300 à 400 ml surmonté d'une large boule (300 à 500 ml) ou d'un long tube (genre colonne à distiller vide de +/- 40 cm), le tout étant coiffée d'un tube à dégagement. On place quelques petits morceaux de phosphore dans 2 cm d'eau. On fait bouillir brièvement l'eau puis on stoppe le chauffage et on plonge le local dans l'obscurité. Une fumée se répand dans tout l'appareil et une lueur spectrale verdâtre y apparaît. Quand elle cesse, il suffit de chauffer à nouveau légèrement le liquide. Cette lueur est produite par la phosphorescence de minuscules particules de phosphore entraînées par la vapeur d'eau. La phosphorescence est moins observable si on ne dispose pas d'une boule ou d'un tube, naturellement refroidis, pour prolonger l'erlenmeyer. Il vaudrait alors mieux travailler avec un beaucoup plus grand erlenmeyer (5 L) chauffé sur plaque électrique.

13.3. REACTION AVEC LES HALOGENES ET LES HALOGENURES

- Dans un ballon, on met un peu de cellulose pure et beaucoup d'eau de chlore. On chauffe. On constate que la cellulose est attaquée. Il se forme du CO_2.

- Dans un ballon, on place un mélange de CS_2 et d'eau de javel. On chauffe. Le ballon étant relié à un barboteur contenant de l'eau de chaux, on constate un dégagement de CO_2.

- On prépare une solution assez concentrée d'acide citrique, puis on y verse un peu d'une solution moyenne de permanganate de potassium et, enfin, on ajoute un peu d'eau de brome. On chauffe lentement. Le liquide passe par plusieurs couleurs pour enfin devenir complètement transparent. Il se dégage alors des vapeurs formées de bromacétone dont l'odeur est très particulière.

- Dans un petit kjeldahl, on place un peu de poudre de fer et d'eau puis on chauffe et on y fait tomber de l'iode. Le liquide devient rapidement vert puis brun. Laisser décanter. On obtient ainsi une solution d'iodure de fer.

- Chauffer I_2 dans HNO_3 concentré. Il y a formation d'acide iodique HIO_3 et dégagement de NO.

- Dans la solution d'un iodure, ajouter HNO_3 et chauffer. De l'iode est mis en liberté.

- Dans un ballon à col court surmonté d'un réfrigérant vertical dont la partie supérieure est reliée à la hotte, on met 1 part d'iode, 1 part de chlorate de potassium et 5 parts d'eau. L'ensemble de ces substances ne doit pas dépasser 1/3 du volume du ballon. Certains auteurs conseillent d'ajouter quelques gouttes de HNO_3, mais cela n'est pas vraiment nécessaire. On chauffe lentement jusqu'à ce que l'iode commence à envahir le ballon. La panse de ce dernier, ainsi qu'une partie du réfrigérant, se recouvrent bientôt d'une couche d'iode. Le ballon, dans un premier temps complètement mauve et même noir, s'éclaircit cependant peu à peu et devient alors incolore tandis que du liquide brun commence à s'écouler progressivement du réfrigérant où une partie de l'iode s'est condensée. On laisse agir en continuant à chauffer de telle sorte que la plus grosse part d'iode disparaisse et on recueille le liquide du ballon dans un flacon bien fermé qu'on laisse refroidir. Progressivement, des cristaux blancs se déposent. Il s'agit d'acide iodique HIO_3. Le liquide qui surnage contient lui-même une grande quantité de cet acide à l'état de dissolution, ce qui se constate aisément à l'aide d'un papier indicateur de PH. Si on prélève un peu de ce liquide et qu'on y ajoute très progressivement un peu d'acide sulfureux, on voit que de l'iode est mis en liberté. Si on continue d'ajouter de l'acide sulfureux, la couleur brune disparaît car il se forme alors de l'acide iodhydrique et de l'acide sulfurique. Si, alors, on rajoute du HCl, la couleur brune réapparaît.

13.4. REACTIONS AVEC DES SELS MINERAUX OU DES ACIDES

Acides :

- Dans un ballon, on place de l'acide nitrique et un peu de charbon de bois. Après une minute ou deux, à température ambiante, on note déjà l'apparition, dans le ballon, de vapeurs rouges. On chauffe et le ballon se remplit alors de plus en plus de vapeurs nitreuses composées de N_2O_4. Mais il s'échappe

également du CO_2 que l'on met en évidence par un barbotage dans un laveur où l'on na mis de l'eau de baryte (plus sensible que l'eau de chaux).

- Dans un ballon, on place du dioxyde de titane que l'on noie dans H_2SO_4. On chauffe. Peu à peu le liquide devient gris. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. La couleur varie du gris au mauve. Il y a là de l'acide titanique qui peut se transformer en acide métatitanique par simple ébullition. Dans cette solution, ou dans le mélange chauffé d'acide et de dioxyde, on verse un peu d'eau oxygénée. Une coloration jaune apparaît.

Sodium, Potassium, Ammonium :

- Faire bouillir une solution de sulfite alcalin. Montrer au préalable qu'elle dégage SO_2 par H_2SO_4 sans laisser de dépôt. Quand la solution commence à bouillir, on y verse un peu de soufre et on agite. Le soufre disparaît peu à peu mais pas totalement. On filtre et laisse refroidir. Cette solution réagit désormais avec H_2SO_4 pour libérer SO_2 tout en formant un fort dépôt de soufre. Cette nouvelle substance est de l'hyposulfite (thiosulfate) de sodium. Pour "corser" l'expérience, on peut préparer soi-même le sulfite alcalin. Il faut pour cela former deux solutions identique de carbonate alcalin, saturer la première de SO_2 et ensuite la mélanger à la seconde. En général, le métal choisi pour le sulfite est le sodium.

- On commence par pulvériser finement 25 gr de ferrocyanure de potassium. D'autre part, on prépare 25 gr d'acide nitrique concentré et on y ajoute un volume égal d'eau. On place le ferrocyanure dans un ballon de 250 ml lui-même placé dans un bécher de 1 L contenant de l'eau ordinaire et qui servira de cuve pour bain marie. Cela fait, on pose l'ensemble sur un réchaud non allumé et on verse l'acide nitrique sur le ferrocyanure. La réaction commence à froid. Il se dégage du gaz carbonique, de l'azote et un peu de cyanogène (très toxique) tandis que le liquide prend peu à peu une couleur de café. Quand cette couleur est atteinte, on commence à chauffer jusqu'à ébullition de l'eau. A partir de ce moment-là, on teste périodiquement le liquide du ballon. Il convient lorsqu'il ne donne plus un précipité bleu avec une solution de sulfate ferreux, mais bien un précipité vert foncé. A ce moment-là, on refroidit le liquide de couleur brune. Si on en verse quelques gouttes dans une solution incolore d'un sulfure en solution aqueuse, même si celle-ci est peu concentrée, on obtient une belle coloration mauve. Car le nitroferrocyanure (ou nitroprussiate) de potassium est le réactif des sulfures. La solution telle quelle s'altère peu à peu à l'air et à la lumière.

- On fait chauffer une solution de ferricyanure de potassium à laquelle on a ajouté HCl. Progressivement, la solution jaune du départ vire au vert caca d'oie.

Fer, Zinc, Nickel :

- Dans un bécher de forme haute, on place une solution relativement concentrée de sulfate de nickel à laquelle on ajoute un peu de chlorure de zinc en poudre. On fait chauffer le tout jusqu'à ébullition lente en suspendant partiellement dans le liquide un clou de fer bien décapé. Après une heure, la partie imergée du clou est recouverte d'une couche de nickel d'autant plus visible que le clou présente désormais deux teintes bien différentes.

- Dans une solution de nitrate de Pb on place une lame de zinc et on chauffe. Il y a formation d'un nitrite de Pb basique et le liquide devient jaune.

- On fait bouillir une solution de chlorure de fer III puis on y verse H_2SO_3. Bien que le liquide garde sa couleur jaune, la réaction avec une solution de NaOH ne donne plus un précipité rouge, mais bien vert foncé, presque noir. Cette réaction fonctionne même à froid, mais de manière moins évidente.

Cuivre :

- On dissout 50 gr d'acétate de cuivre dans de l'eau bouillante puis on y ajoute, en maintenant à près de 100°, une solution concentrée de glucose. La liqueur devient verdâtre puis jaune sale et, enfin, brune ou couleur brique. On laisse décanter. Le précipité rouge au fond est de l'oxyde rouge de cuivre.

- On fait bouillir 250 ml d'eau afin d'en chasser tout le gaz carbonique puis on y verse successivement

50 gr de sulfate de cuivre et 15 gr de glucose. Ensuite, on ramène à ébullition lente et on verse dans le flacon 20 gr de NaOH dilués dans 50 à 60 ml d'eau. Attention : la réaction est tumultueuse et il vaut mieux prévoir un grand flacon de type ballon plutôt qu'un erlenmeyer dont les parois vont en se rétrécissant. Au fil de la réaction, on note d'abord un précipité jaune-vert-bleu qui devient rapidement rouge brique. Lorsque les grumeaux ont disparu, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à réaction nettement acide puis on laisse décanter. Le dépôt est formé d'oxyde de cuivre Cu_2O. Si on veut le récupérer, il faut laver à plusieurs reprises et laisser à chaque fois décanter, jusqu'à ce que le liquide demeure parfaitement incolore. Mis dans H_2SO_4, ce précipité colore bientôt le liquide en bleu.

- Dans une solution de dextrine, on ajoute un peu de potasse caustique diluée puis on y verse petit à petit du sulfate de cuivre en solution. Le mélange prend une teinte d'un beau bleu. Si on le fait chauffer et bouillir, cette teinte vire au vert olive puis au brun et, enfin, quand on laisse décanter, du protoxyde de cuivre rouge se dépose.

- Dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, on verse une solution aqueuse de NaOH, ce qui forme un précipité d'hydroxyde. On mélange bien et, par-dessus, on verse de l'eau de chlore jusqu'à ce que le précipité devienne vert. On chauffe ensuite jusqu'à ébullition. A ce moment-là, le précipité devient noir et coule rapidement au fond de l'éprouvette. On verse le surplus de liquide inutile et on ajoute un peu de HCl. On obtient alors un liquide d'une belle couleur verte.

- Chauffer une solution de sulfate de cuivre additionnée de quelques gouttes de H_2SO_4. Quand elle bout, y verser une solution d'hyposulfite (thiosulfate) de Na. Le mélange devient vert puis se trouble, passe au jaune puis au brun et enfin au noir. Il s'estr formé un précipité de CuS.

- Prendre du chlorure de Cu en solution HCl. Y verser peu à peu une solution NaOH moyennement concentrée. A chaque goutte qui tombe se forme un précipité jaunâtre qui disparaît aussitôt par agitation. Puis, soudain, tout le liquide se remplit d'un tel précipité, couleur terre de sienne. C'est un hydroxyde de Cu+. On fait évaporer et on chauffe dans une capsule. Le précipité finit par crépiter et donne l'oxyde Cu_2O. Faire réagir H_2SO_4 sur ce précipité et comparer avec H_2SO_4 (à chaud) sur CuO. Ils donnent deux sulfates bien différents.

- Dans un petit erlenmeyer on place un peu d'anhydride arsénieux puis on verse par-dessus une solution d'acétate de cuivre et on fait longuement chauffer à feu doux. Il se forme un précipité vert, combinaison d'arsénite et d'acétate de cuivre. C'est le vert de Schweinfurt utilisé par les artistes peintres.

- Dans un ballon, on mélange des quantités approximativement égales de sulfate de cuivre et d'hyposulfite de sodium. On verse ensuite de l'eau de manière à dissoudre complètement ces sels. Le liquide prend alors une teinte d'un vert sale. On chauffe. Peu à peu, le liquide passe au brun par formation d'un sulfite de cuivre qui s'attache aux parois les plus chaudes du vase. Il se nettoiera à l'eau régale.

- On commence par obtenir de l'hydroxyde de cuivre II en mélangeant une solution aqueuse de sulfate de cuivre avec une solution aqueuse de NaOH. Cela fait, on fait chauffer en diluant dans l'eau au préalable car ce précipité est très consistant et en le chauffant il pourrait être projeté hors du flacon. Très vite, tout le liquide devient noir par formation d'oxyde. On filtre et on lave à l'eau distillée pour éliminer le surplus de NaOH ou de $CuSO_4$. On découpe enfin le papier filtre de manière à n'en conserver qu'un centimètre carré enduit du dépôt d'oxyde et on place ce carré de papier dans une capsule où on a mis une solution aqueuse très diluée de sulfate de cuivre (2 gr de sel dans 50 ml d'eau). La couleur noire de l'oxyde se transforme alors en vert car il se forme un sulfate basique de cuivre insoluble.

Magnésium :

- Mélanger à chaud une solution de sulfate de Mg et une autre de carbonate de Na neutre. Du CO_2 se dégage et du carbonate de Mg se précipite.

Plomb, Etain :

- On commence par verser de l'ammoniaque en excès dans une solution de chlorure stanneux. Il se forme un précipité jaune que l'on mélange bien puis qu'on laisse décanter. Après avoir jeté le liquide qui surnage, on chauffe doucement ce précipité dans une coupelle en verre. Là où la flamme est la plus forte

le précipité devient noir tandis que sur les bords surélevés il se forme un oxyde d'étain rouge brique.

- Dans une solution bouillante d'acétate de plomb, on ajoute de l'ammoniaque concentrée. On obtient un précipité blanc ou jaune d'oxyde ou hydroxyde de Pb.

- Dans un ballon de 100 ml on chauffe jusqu'à ébullition de la litharge avec 40 ml de HCl. On continue à chauffer encore un moment, puis on laisse rapidement décanter et on verse le liquide dans une longue éprouvette. Rien que le froid de l'éprouvette précipite déjà un peu de $PbCl_2$ blanc insoluble. En refroidissant énergiquement l'éprouvette, davantage de $PbCl_2$ précipite. Enfin, on ajoute une grande quantité d'eau. A nouveau, du $PbCl_2$ précipite en gros flocons car sa solubilité diminue avec la diminution de concentration de HCl.

- Dans un ballon de 250 ml on verse une cuillerée de litharge (oxyde de plomb II) et, par-dessus, de l'acide acétique dilué. On chauffe jusqu'à ce qu'il reste de la litharge non attaquée (au besoin, en ajouter). On laisse refroidir et on sépare en quatre portions. On fait réagir chacune de ces portions avec, respectivement, une solution de NaOH, un peu d'acide sulfurique bien dilué, une solution de carbonate de potassium ou sodium et du CO_2. Dans tous les cas il se produit un précipité blanc. Avec le CO_2, le précipité n'est pas toujours convaincant. Avec NaOH, le précipité se dissout dans un excès du réactif.

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on prépare une solution d'acétate de plomb puis on y verse une solution d'acétate de KI jusqu'à obtenir une belle quantité d'un précipité jaune assez lourd. On chauffe et le précipité disparaît, laissant une solution limpide incolore. Si un voile blanc subsiste, on filtre rapidement. On place ensuite cette solution dans un long tube et on laisse refroidir lentement. On verra peu à peu apparaître au sein du liquide de petits cristaux jaunes brillants qui monteront et descendront dans le tube en matérialisant ainsi les courants qui se produisent dans le liquide qui se refroidit plus vite en sa périphérie qu'en son centre (voir illustration 59). L'opération peut être accélérée si on utilise un tube à double paroi permettant une circulation d'eau froide ou d'air, un peu comme dans un réfrigérant. Les cristaux ainsi formés sont différents du précipité originel et l'opération peut être répétée à l'infini.


Illustration 59

Manganèse :

- Chauffer du MnO_2 dans une solution d'acide oxalique. De brune d'abord elle devient finalement complètement transparente. Il s'est formé de l'oxalate de manganèse.

- Dans une capsule en porcelaine, on chauffe doucement 20 gr de MnO_2 et 15 gr de H_2SO_4 en ayant soin de placer un couvercle pour éviter les éclaboussures. Quand le dégagement d'O_2 a cessé, on laisse refroidir, on dilue dans H_2O et on obtient, après filtration, un liquide rose de sulfate de manganèse. L'expérience peut être réalisée dans une solide éprouvette pyrex afin de mettre plus facilement en évidence le dégagement d'O_2 à l'aide d'un bâtonnet ne présentant plus qu'un point rouge d'ignition.

- Dans une éprouvette moyenne, on chauffe, très lentement et avec précaution, du chlorate de potassium jusqu'à ce qu'il soit entièrement fondu. Ensuite, on ajoute une parcelle infime de MnO_2 et l'on voit la couleur caractéristique du permanganate de potassium. Si l'on avait ajouté trop de MnO_2, l'ensemble serait devenu noir et la couleur aurait été masquée. Voici une autre manière de réaliser cette expérience : dans une coupelle en porcelaine, on dilue 10 gr d'hydroxyde de potassium dans très peu d'eau, on ajoute 7 gr de chlorate de K et 8 gr de peroxyde de manganèse. On chauffe doucement. Au début il se produit un gros bouillonnement puis celui-ci s'apaise et le liquide s'épaissit. On laisse refroidir, on dilue dans l'eau et on a le manganate de potassium vert en solution alcaline. Si on y ajoute de l'acide sulfurique très dilué de l'eau gazeuse ou même un peu d'eau de chlore, il y a transformation immédiate en permanganate rose à violet. Si, dans le liquide vert, on fait barboter de l'air, le liquide se colore peu à peu en brun-rouge et des particules de manganèse se déposent. Certains auteurs conseillent, comme mélange idéal de départ, 40 parts de MnO_2, 35 de chlorate de potassium et 50 de NaOH. Mais l'expérience réussit très bien déjà sans l'ajout de chlorate de potassium.

- Chauffer du permanganate (+ quelques gouttes de NaOH) avec de l'alcool éthylique. La couleur passe au vert. Même réaction si on remplace l'alcool par de l'hyposulfite (thiosulfate) de Na.

- Chauffée avec un excès de KOH ou NaOH, une solution de permanganate devient peu à peu, par ébullition, bleue comme de l'encre diluée.

- Dans une solution tiède et acidulée de permanganate, on verse une goutte de glycérine. En même temps qu'il se forme de l'acide formique, il y a décoloration complète après passage par une couleur brune.

- Dans une solution très faible de permanganate de K dont on voit bien la couleur violette, on ajoute une quantité notable de glucose. On chauffe. La coloration change et vire vers le brun (en passant par le vert et le jaune parfois) puis le noir. Du MnO_2 finit par se déposer.

- Dans un ballon, on prépare une solution de permanganate de potassium de telle sorte qu'elle soit bien foncée et qu'on ne puisse voir au travers. Par-dessus, on vide ensuite une solution d'acide tartrique moyennement concentrée. Il ne se passe rien. En veillant à ce que l'ensemble n'atteigne que le tiers du niveau du ballon, on chauffe. Au-delà de 50° on voit apparaître de petites bulles. Le gaz, recueilli en le faisant simplement tomber dans une grande bouteille où on a mis de l'eau de chaux, réagit avec celle-ci après agitation. Il s'agit donc de gaz carbonique. Peu à peu, le liquide devient complètement noir. On cesse de chauffer et on laisse décanter. Le liquide s'éclaircit tandis que du peroxyde de manganèse noir se dépose. Si, au départ, on avait ajouté un peu d'acide sulfurique dilué, la réaction aurait été plus vive : le CO_2 en se dégageant aurait fait plus fortement mousser le liquide. Dans ce cas, également, le contenu du ballon se décolore complètement.

- Dans deux petits erlenmeyers on place une solution de permanganate de potassium violette mais encore transparente. Dans le premier, on verse un peu d'acide citrique en poudre et, dans le second, de l'acide tartrique en poudre. Déjà, à froid, le liquide de l'erlenmeyer contenant l'acide tartrique change légèrement de coloration. On chauffe chacun des deux flacons et on observe, qu'assez rapidement, leur couleur change pour passer au rouge rubis, puis au jaune brunâtre et, enfin, à l'incolore. On refait la même expérience en ajoutant préalablement un peu de NaOH en solution. Cette fois, la couleur passe assez rapidement au vert émeraude avec l'acide tartrique, puis vire au brun et laisse ensuite déposer de l'oxyde de manganèse. Avec l'acide citrique, au contraire, la réaction prend plus de temps et après que le liquide soit devenu vert émeraude il passe au vert sale et conserve cette couleur bien après avoir atteint la température d''ébullition du liquide. Si on laisse décanter, on observe cependant qu'une couche d'oxyde tombe en laissant, cette fois, un liquide vert.

- On verse moitié-moitié dans deux béchers une solution aqueuse très étendue (rose clair) de permanganate (plus ou moins 30 ml dans chacun). On verse ensuite l'équivalent de ceux fois 2 cm^3 de poudre de nitrate de potassium dans deux éprouvettes différentes. On dilue la poudre de la première éprouvette dans un peu d'eau et on verse ce liquide dans le premier bécher. Il ne se passe rien. On chauffe ensuite la poudre de la seconde éprouvette jusqu'à liquéfaction et formation de quelques bulles, puis on laisse refroidir et on dilue dans un peu d'eau. On verse enfin ce liquide dans le second bécher et on constate le changement de couleur, voire la décoloration du liquide. Le nitrate de potassium s'est en effet transformé en nitrite. Pour être démonstrative, cette expérience doit absolument être faite avec une assez grande quantité de nitrate par rapport à celle de permanganate.

Chrome :

- Dans une longue éprouvette reliée à un flacon laveur contenant un peu d'eau, on chauffe modérément de l'anhydride chromique (oxyde de chrome VI) dans de l'acide chlorhydrique concentré. Lorsque le liquide donne l'apparence de commencer à bouillir, on cesse immédiatement de chauffer. Un gaz rouge s'échappe tout en laissant des coulées rouges sur les parois froides de l'éprouvette. L'eau, quant à elle, prend rapidement une couleur jaune. Il s'est formé du chlorure de chromyle qui a réagi avec l'eau pour former à nouveau du HCl. Cette expérience doit être assez brève pour éviter certains risques.

- Dans une éprouvette, on met un peu de chromate de potassium et on verse par-dessus un peu de mélange sulfochromique. Si l'on chauffe modérément, on voit le liquide devenir très rouge et le chromate disparaître. Il y a formation de chlorure de chromyle.

- A une solution concentrée de bichromate de potassium, on ajoute une quantité en excès de HCl concentré. Le liquide change de couleur et devient rouge sombre. On chauffe et fait bouillir. Le liquide devient peu à peu vert sombre du fait de la formation de Cr_2Cl_3. Solution impure, car elle contient

également du KCl. On note une forte odeur de chlore mais pas un dégagement visible. Un auteur conseille de chauffer ainsi 3 parties de bichromate de K avec 4 parties de HCl concentré et un peu d'eau. Lorsque l'odeur de chlore devient nette, on verse dans un cristallisoir et on abandonne jusqu'à cristallisation. Les cristaux, une fois délayés dans l'ether, sont susceptibles d'agir sur le gaz ammoniac pour donner un amidochromate de potassium en beaux prismes rouge.

- Dans un bécher de 500 ml de forme haute, on fait dissoudre 19 grammes de dichromate de sodium dans 80 ml d'eau et on chauffe sans cependant atteindre l'ébullition. Par petites portions, on y ajoute alors un mélange, réalisé dans un mortier en porcelaine, de 50 gr d'acide oxalique et 23 gr d'oxalate neutre de sodium. Il y a une forte effervescence due à un dégagement abondant de CO_2. Quand tout le mélange a été versé et que l'effervescence a cessé, on chauffe à ébullition tout en mélangeant jusqu'à ce que le volume du liquide soit réduit de moitié. La partie restante est ensuite versée dans une ou plusieurs coupelles et laissée à cristalliser. On obtient ainsi des cristaux mauves de tri(oxalato)chromate (III) de sodium.

- Dans un ballon de 500 ml à large col, on fait chauffer une solution de bichromate de sodium. Quand elle arrive à ébullition, on y verse, par petites quantités répétées, du carbonate de sodium en poudre. On arrête de verser dès que le dégagement gazeux ne se produit plus. Le bichromate s'est alors changé en chromate neutre jaune or.

- Dans une solution concentrée de bichromate de potassium orange, on ajoute du carbonate de magnésium en poudre et on chauffe modérément. Un fort pétillement se manifeste et la solution devient de plus en plus jaune. La réaction est complexe et donnerait $K_2CrO_4 + MgCrO_4 + 2H_2O$.

- On prépare une solution aqueuse saturée d'alun ordinaire et une autre d'alun de chrome. La première est incolore et l'autre est bleue. On les mélange dans une proportion de 50/50. Le liquide obtenu est bleu. On chauffe dans une coupelle. Le liquide devient vert émeraude et les cristaux qui se déposent sont de la même couleur.

Dans une solution de sulfate de chrome d'un bleu verdâtre, on ajoute de l'ammoniaque diluée et un peu d'eau oxygénée. La solution passe d'un vert laiteux au brun. On chauffe. Peu à peu, en même temps que de l'oxygène se dégage, la solution vire à une belle couleur jaune. Il s'est formé du chromate d'ammonium.

- On fait chauffer une solution de sulfate de chrome violette. Lentement, la couleur se modifie, tandis que le PH devient plus acide. En laissant refroidir, la couleur primitive réapparaît.

- Dans un erlenmeyer de 100 ml on verse un peu de poudre verte de sesquioxyde de chrome, puis, par-dessus, de l'acide nitrique concentré. On chauffe un peu, puis, après avoir constaté qu'il ne se passe rien, on ajoute un peu de chlorate de potassium en poudre. Aussitôt la couleur du liquide se modifie et passe au vert-jaunâtre. Un peu de ce liquide dissout dans l'eau donne une couleur caractéristique jaune signalant la formation d'un chromate.

Mercure, Argent, Or :

- On fait bouillir du sulfate de baryum avec du nitrate de mercure en solution chlorhydrique. On obtient un sulfate mercurique basique jaune qui a reçu le nom de turbith minéral.

- Dans une éprouvette, on mélange une solution de chlorure de baryum avec un sulfate de telle sorte qu'on obtienne un précipité de sulfate de baryum blanc. On verse ce précipité dans une solution de nitrate d'argent puis on chauffe. On obtient ainsi un précipité jaune qualifié également par certains de “turbith.”

- On fait chauffer un peu de nitrate de potassium dans HCl puis, quand ce mélange s'est un peu coloré, on y plonge des fragments de feuille d'or. L'or se "dissout" car ce mélange est une variante de l'eau régale.

Antimoine :

- Dans une solution d'un sel d'antimoine, on place quelques cristaux d'hyposulfite (thiosulfate) de sodium

et on chauffe. On obtiendra un précipité rouge brique.

- Faire bouillir du pentasulfure d'antimoine dans Hcl. Du H_2S se dégage, du soufre se dépose et il reste une solution rose de trichlorure d'antimoine impur. Cette expérience constitue la première partie de la préparation du trichlorure d'antimoine pur telle qu'elle était pratiquée jadis. Dans la solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine obtenue ici, on verse ensuite une solution de thiosulfate de sodium. Il ne se passe rien. On chauffe. Peu à peu le liquide jaunit puis rougit. A l'ébullition, on arrête et on laisse reposer. Un précipité rouge (vermillon d'antimoine) qui est le trisulfure d'antimoine amorphe Sb_2S_3 s'est formé.

Autres :

- Dans un erlenmeyer ou un ballon, mélanger 1 partie de borax avec 2 parties et demie d'eau puis porter à ébullition pour dissoudre le tout. Laisser reposer un instant pour que le liquide s'éclaircisse. Chauffer à nouveau jusqu'à premier bouillonnement puis verser HCl en agitant bien jusqu'à ce qu'un indicateur coloré signale une légère acidité. Refroidir énergiquement sous le robinet. Des flocons d'acide borique apparaissent. On teste cet acide dans un verre de montre en y faisant brûler un peu d'alcool qui donnera une flamme verte. On peut également faire réagir avec un papier curcuma sec. La même expérience peut être réalisée en remplaçant HCl par H_2SO_4. Prudence en versant H_2SO_4 dans le liquide chaud !

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on mélange une solution aqueuse de chromate de potassium avec une solution aqueuse de sel neutre de cadmium. Dès la température ordinaire, on observe la formation lente d'un précipité jaune de chromate de cadmium. Celle-ci s'accélère fortement en chauffant le flacon jusqu'à température d'ébullition. Cela fait, on laisse reposer et on décante. Sur la poudre jaune citron qui reste dans le fond du flacon, on verse de l'ammoniaque. On obtient alors un liquide jaune parfaitement limpide constitué par une solution de chromate ammoniacal.

13.5. REACTIONS AVEC DES SUBSTANCES ORGANIQUES

Acide acétique :

- Dans un petit bécher (pas plus de 50 ml) de forme haute et étroite, on verse de l'eau et de l'anhydride acétique en évitant de secouer. On constate que les deux liquides ne se mélangent pas mais produisent une sorte de "trémulation" à leur surface de séparation. On place le bécher sur une plaque chauffante et on chauffe lentement. On constate que les deux surfaces entre les liquides se marquent d'abord plus distinctement puis que des bulles ou des remous apparaissent entre elles. Peu à peu, des échanges entre les deux produits se font. On observe ainsi d'étranges formes qui s'interpénètrent. Puis, après que l'ensemble du liquide soit devenu translucide et non plus transparent, le liquide redevient brutalement transparent et ses deux composants sont alors complètement mélangés. Une odeur d'acide acétique se fait alors sentir. Pour effectuer cette expérience, il est important de se protéger derrière une paroi transparente genre plexiglas ; en effet, ce mélange est instable et peut d'un seul coup être propulsé en tous sens.

- Dans un ballon surmonté d'un long tube entouré d'un linge mouillé servant de réfrigérant, on chauffe une solution moyenne de permanganate de potassium et d'acide acétique. Le gaz qui s'échappe est envoyé dans un flacon laveur contenant de l'eau de chaux ou de baryte. Celle-ci se trouble rapidement tandis que de l'eau ruisselle le long du tube refroidi.

Acide lactique :

- Dans un ballon de 100 ml on verse 30 ml d'acide lactique puis 20 ml d'acide sulfurique concentré. Le mélange devient jaune foncé. On chauffe lentement après avoir couvert le ballon d'un bouchon avec tube de dégagement en forme de bec de canard. Le liquide commence à mousser tout en passant rapidement du jaune foncé au brun puis au noir. Lorsque le ballon est purgé, le gaz qui s'échappe est enflammé : c'est du monoxyde de carbone. Le liquide devient bientôt charbonneux et dégage alors une odeur de sucre brûlé.

- Dans un ballon, on fait un mélange moitié/moitié d'acide lactique et d'acide nitrique concentré. Ensuite on chauffe. Il se dégage d'abord des vapeurs blanches puis d'abondantes vapeur rutilantes. Quand la

réaction est terminée, on verse dans une solution d'un sel de calcium soluble comme le chlorure de calcium. Un précipité blanc, qui ne se manifeste parfois que lentement, atteste de la formation d'acide oxalique.

Acide oxalique :

- On prépare un mélange de 15 ml de HCl concentré et 15 ml de HNO_3 concentré, ce qui fait de l'eau régale. On y verse une solution de 4 gr d'acide oxalique dans 50 ml d'eau. On fait bouillir. Rien ne se passe. On ajoute un peu de sulfate de manganèse en solution. Il y a alors dégagement de CO_2 et vapeurs nitreuses.

Acide tartrique :

- Dans un ballon de deux litres, on place deux à 3 cm d'une solution d'acide tartrique et une petite cuillerée de peroxyde de manganèse. On chauffe et on fait passer le gaz qui se dégage dans de l'eau de chaux. Un fort précipité de carbonate de calcium qui disparaît assez rapidement montre qu'il y a un dégagement de beaucoup de CO_2. On poursuit un peu le chauffage puis on laisse refroidir. L'odeur caractéristique de l'acide formique peut alors être remarquée.

- Dans un erlenmeyer, on verse une solution aqueuse de permanganate de potassium dans une solution aqueuse de tannin. Un léger changement de coloration se manifeste. On bouche à l'aide d'un tuyau laissant passer un tube raccordé à un flacon où l'on a placé de l'eau de baryte. On chauffe lentement. L'eau de baryte devient trouble et blanche par suite d'un dégagement de CO_2. Enfin, le liquide commence à se décolorer pour devenir bientôt complètement incolore. Des fragments noirs de MnO_2 y flottent cependant.

- On mélange une petite quantité d'acide tartrique avec moitié moins en poids de résorcine puis on noie dans H_2SO_4. On chauffe doucement. On obtient ainsi un liquide rouge sang. Dilué, ce liquide devient brun.

Acide citrique :

- Dans un erlenmeyer placé sur agitateur magnétique chauffant, on fait chauffer jusqu'à ébullition une solution saturée d'acide citrique dans l'alcool éthylique. On a soin de placer deux gouttes de phénolphtaléine dans ce liquide transparent. Sitôt l'ébullition obtenue, on arrête le chauffage et on fait couler lentement de l'ammoniaque dans le flacon tout en agitant. Au début, il se forme un précipité blanc qui, peu à peu, disparaît jusqu'à ce que le liquide devienne rose. On remue jusqu'à ce que le "louche" disparaisse. Dans le fond du flacon, on observe alors un dépôt huileux légèrement jaunâtre d'une forme de citrate d'ammonium qui ne se cristallise pas. Prendre soin de diriger les vapeurs d'alcool à l'extérieur, loin de la plaque chauffante de l'agitateur.

Acide picrique :

ACIDE PICRIQUE = DANGER !

L'acide picrique est assez rarement présent dans des laboratoires amateurs sous une forme solide en raison des dangers de sa conservation. Celle-ci n'est pourtant pas compliquée. Il suffit de disposer d'un flacon bien étanche. On place l'acide solide et hydraté dans le fond du flacon et on dispose en son intérieur un plus petit flacon qui contiendra un morceau de papier filtre mouillé. Une fois le flacon refermé, l'évaporation de l'eau suffira à maintenir dans le flacon l'humidité nécessaire au stockage sans danger.

- Dans une petite éprouvette, on met un peu d'acide picrique, de MnO_2 et deux gouttes de H_2SO_4. On chauffe. Des vapeurs nitreuses se dégagent.

- Dans un erlenmeyer, on verse 1 partie d'acide picrique + 2 parties de cyanure de Na + 9 parties d'eau. On fait bouillir. Le liquide devient rouge. Attendre son refroidissement. Des cristaux d'isopurpurate de Na se déposent. Une minuscule trace d'ammoniaque peut aider la réaction.

Acide butyrique :

- Dans un ballon de 50 ou 100 ml à col étroit, on verse un peu d'acide butyrique et la même quantité d'acide nitrique, le tout ne devant pas remplir la moitié du ballon. On chauffe. Il commence par se dégager des vapeurs blanches tandis que le mélange bout à gros bouillons et que le liquide devient rouge-brun. Puis, subitement, l'ébullition semble se calmer. On continue à chauffer. Brusquement, un jet de liquide et de gaz sort du ballon. Ce jet peut atteindre plus d'un mètre. Cette expérience, dangereuse, doit se faire impérativement à l'air libre et l'on doit s'écarter du foyer de combustion d'au moins deux mètres !

- Dans un ballon ou un erlenmeyer, on verse une spatulée de permanganate de potassium, un peu d'eau et un peu d'une solution de NaOH. Enfin, on verse une quantité égale d'acide butyrique et on chauffe. On constate ainsi un dégagement de CO_2 et le permanganate prend une couleur brune.

Acide tannique :

- On mélange H_2SO_4 avec du tannin en poudre et on agite. Il se forme un liquide jaune qui, chauffé, devient brun puis mauve.

- Dans une solution d'acide tannique, on verse un peu de dioxyde de manganèse et on chauffe. On peut constater que du CO_2 se dégage en constatant qu'une flamme s'éteint dans le goulot du flacon. Lorsque le liquide s'est refroidi, on constate qu'il s'est formé une substance brune.

Sucre/Glucose :

- Dans un grand ballon de 2 L, on place 40 gr de sucre et 200 ml de HNO_3. On chauffe légèrement. Rapidement, des vapeurs rutilantes envahissent le ballon puis s'échappent. Dès lors, on peut couper le chauffage, la réaction continuant longtemps seule. Prévoir une évacuation des vapeurs qui sont très dangereuses à respirer ! Lentement, la réaction cesse. On recommence à chauffer pour que les dernières vapeurs rutilantes se dégagent et on verse le liquide dans une coupelle qu'on chauffe jusqu'à réduction d'au moins la moitié. Enfin, on laisse évaporer lentement. Des cristaux d'acide oxalique vont se séparer progressivement du liquide (voir illustration 59).



Illustration 59

- Dans une longue éprouvette, on place parties égales de glucose et de MnO_2. Ensuite, on verse par-dessus de l'acide sulfurique concentré et on relie l'éprouvette à un drechsel contenant de l'eau de baryte ou de l'eau de chaux. Un dégagement de gaz commence déjà à froid, mais il suffit d'un peu chauffer pour le rendre plus important et voir des fumées blanches envahir l'éprouvette. Très rapidement le CO_2 qui se dégage trouble le liquide réactif. L'odeur des fumées indique qu'il s'agit d'acide formique.

Phénol :

- On dilue 30 gr de phénol dans 30 gr d'acide sulfurique concentré en chauffant très légèrement. Puis on refroidit. On place dans un très grand ballon (au moins 2 à 3 L) et on y verse 100 gr de HNO_3 concentré dilué dans son volume d'eau. Attention, la réaction est très vive, la température s'élève fortement et il y a d'abondantes vapeurs rutilantes qu'il ne faut surtout pas respirer. Il est préférable de placer le ballon dans un bain réfrigérant. Quand la réaction est calmée, on chauffe progressivement jusqu'à ce que les vapeurs rutilantes cessent de se produire. On fait refroidir dans un bain d'eau glacée puis on dilue à l'aide d'eau glacée elle aussi. L'eau se colore en jaune et des cristaux d'acide picrique se précipitent. Il reste une substance huileuse qu'il faut nettoyer par HNO_3 et H_2O alternativement. Autre manière de procéder avec d'autres proportions : on mélange 1 part de phénol à 5 parts de H_2SO_4 puis on introduit peu à peu

ce mélange dans 7 parts de HNO_3 (densité 1,38) en remuant sans arrêt et sans dépasser 10° (travailler dans de la glace). Quand ce mélange est terminé, on chauffe au bain marie à 80-90° jusqu'à ce qu'on perçoive un dégagement gazeux. On laisse alors refroidir. Le liquide est fortement coloré en jaune par l'acide picrique qui s'est formé. Ne pas chercher à évaporer, surtout en chauffant, vu le caractère explosif des cristaux d'acide picrique lorsqu'ils sont secs.

- Dans un ballon ou une éprouvette de type Pyrex, on verse une solution de phénol dans le chloroforme. On ajoute quelques grains de KOH et on plonge dans un bain marie à +/- 80°. Une réaction quelque peu tumultueuse se manifeste rapidement. Le liquide passe du transparent au jaune, puis au brun et enfin au rose (acide rosolique) tout en devenant de plus en plus pâteux. Si, au lieu de chloroforme, on utilise du tétrachlorure de carbone et qu'on plonge dans un bain marie à 100°, on observe un rosissement du liquide puis la totalité se cristallise.

- Dans un petit ballon, on mélange de l'acide oxalique, du phénol et de l'acide sulfurique concentré. On chauffe lentement. Une coloration rose apparaît : c'est de l'acide rosolique. En continuant à chauffer et en fonction des quantités de réactifs, on obtient d'autres matières colorantes comme l'aurine jaune-brun ou même la coralline.

- Sur une quantité de phénol grosse comme un pois, on verse 3 ou 4 ml de H_2SO_4 concentré et on agite. Dans un premier temps, le liquide devient légèrement brun. On laisse reposer. Peu à peu, le liquide vire au bleu ciel tendre. Si on agite, on voit une partie brun-vert qui se forme là où le liquide est en contact avec l'air. L'ensemble devient ensuite nettement plus bleu. On chauffe. Le liquide s'éclaircit, puis passe lentement du brun très clair au noir charbonneux.

- Sur une hauteur de +/- 5 cm, on remplit une éprouvette d'eau de javel puis on y verse du phénol pour en tapisser le fond. Le phénol semble se diluer lentement sans autre changement apparent du liquide. On chauffe alors ce dernier. Il devient brun et une odeur pénétrante, assez agréable, se dégage. Il s'est formé du trichlorophénol. Bien aérer le local.

Thymol :

- Une solution de thymol dans l'acide sulfurique concentré donne un liquide vert. Chauffé, il passe au jaune, puis vire progressivement au rouge, puis au brun et, enfin, à un rose sale. Si la solution de départ n'est pas fraîche, au lieu d'obtenir du rose, la solution charbonne.

- Un peu de thymol est dissout dans de l'acide acétique. On y ajoute ensuite de l'acide sulfurique concentré et on chauffe. On obtient une coloration variable du jaune au mauve, selon la quantité des réactifs utilisés.

Urée :

- On tapisse le fond d'un grand ballon à fond plat avec de l'urée et on verse par-dessus du H_2SO_4 concentré. On ferme à l'aide d'un bouchon de caoutchouc traversé par un tube en T bouché d'un côté à l'aide d'un petit bouchon de caoutchouc et conduisant de l'autre à deux flacons laveurs consécutifs. Dans le premier de ceux-ci on place simplement un papier indicateur mouillé. Dans le second, très peu d'eau de baryte. On chauffe lentement. Le papier indicateur signale un PH très basique (dégagement de NH_3). L'eau de baryte devient trouble car il se dégage aussi du CO_2. Si on avait utilisé, au départ, HCl, un papier de tournesol aurait d'abord viré au rouge à cause d'un premier dégagement de HCL, puis il aurait viré au bleu avec formation d'un nuage de chlorure d'ammonium dans le flacon laveur. En remplaçant l'acide par de l'hypochlorite de Na, on a un dégagement de CO_2 et de N_2 ce dernier n'étant pas facilement identifiable. Attention : cette réaction peut parfois s'emballer et produire alors beaucoup de gaz. C'est pourquoi il faut utiliser un ballon plutôt qu'un erlenmeyer et veiller à ce que le volume de celui-ci soit quatre à cinq fois plus grand que les volumes de réactifs qu'il contient au départ. En cas d'emballement, on facilite l'a dispersion des gaz en ôtant le petit bouchon de caoutchouc posé sur la seconde branche du tube en T fixé dans le bouchon de caoutchouc.

- On prépare une solution aqueuse concentrée d'urée et on la divise ensuite en trois parties. La première est chauffée et on constate le dégagement de NH_3 et de CO_2. Dans la seconde, on ajoute un peu d'une solution de NaOH et on chauffe. Cette fois, il ne se dégage plus que du NH_3. Dans la troisième, on ajoute

de l’acide sulfurique dilué et on chauffe. Cette fois, il ne se dégage plus que du CO_2.

Formol :

- On mélange du formol à 33% avec un même volume de NaOH à 50% et un peu de résorcine. A chaud, cela donne un liquide rouge.

Naphtaline :

- Placer de la naphtaline dans de l’acide nitrique concentré et chauffer. La naphtaline disparaît rapidement tandis que le liquide se colore en jaune et qu’apparaissent des vapeurs nitreuses rouges. Cesser de chauffer et laisser refroidir. On obtient ainsi des cristaux jaunes de naphtaline nitrée solubles dans l’eau en un liquide blanc-jaune. En poursuivant l’ébullition ou en ajoutant H_2SO_4, on obtiendrait d’autres dérivés (naphtaline binitrée, trinitrée, quadrinitrée...) de moins en moins solubles dans les dissolvants et fusibles à une température de plus en plus élevée.

- On dissout de la naphtaline dans de l’acide acétique, on ajoute une quantité plus ou moins égale en volume d’acide nitrique et on chauffe à reflux pendant une demie heure. Au tout début, le liquide se colore rapidement en jaune tandis que se dégage une bouffée de vapeurs rutilantes. Puis les vapeurs cessent et la couleur du liquide ne varie plus. On laisse refroidir puis on ajoute de l’eau, on agite et on laisse reposer. Au départ, le liquide se trouble complètement et prend une couleur jaune soufré. Puis, en l’espace d’une demi-heure, un globule jaune insoluble dans l’eau se dépose au fond tandis que du fond et de la surface du liquide jaillissent de très fines aiguilles cristallines solubles dans l’eau (voir illustration 60).


Illustration 60

- Dans un kjeldahl tenu verticalement, on mélange 8 parts de naphtaline avec 3 parts de H_2SO_4 concentré de telle sorte que ce mélange ne remplisse l’appareil qu’au quart de sa hauteur, voire moins même. On chauffe lentement. La naphtaline disparaît peu à peu dans l’acide et à un peu plus de 180° un corps charbonneux tombe vers le fond du ballon tandis que s’échappent des fumées blanches et que des crépitements se font entendre. On laisse refroidir en obturant le col par un verre de montre. Tout le ballon va se recouvrir de cristaux en forme de plumes qu’on verra flotter dans le ballon pendant le refroidissement. On verse ensuite 4 parts d’eau bouillante et l’on observe qu’il y a là deux corps différents. L’un, brun, et l’autre verdâtre. Le nettoyage du ballon peut se faire aisément à l’acétone.

Camphre :

- On chauffe du camphre dans de l’acide nitrique dilué. Il se forme d’abord une pellicule sur la surface du liquide puis on perçoit l’odeur particulière de l’acide camphorique. Le camphre a tendance à se sublimer assez vite. Un montage idéal semble être un ballon surmonté d’une colonne de Vigreux surmontée elle-même d’un réfrigérant. Le camphre se refroidira rapidement dans la colonne tandis que l’acide, plus chaud, retombera régulièrement sur lui et réagira.

- Dans une éprouvette, on place du camphre et de l’acide sulfurique. Déjà à froid l’acide commence à se colorer en jaune. On chauffe et le liquide devient rouge puis complètement noir.

Aniline :

- Dans une grande éprouvette, on met un centimètre d’aniline puis un centimètre de HNO_3. On chauffe lentement. Il se produit une coloration bleue ou verte. Attention : cette réaction a tendance à s’emballer en produisant des vapeurs nitreuse et en charbonnant.

- On fait une solution d’hydroxyde de sodium dans +/- 60 ml d’alcool éthylique et on la divise en deux parties qu’on place chacune dans un petit ballon de 100ml. On verse un peu de chloroforme dans chacun

des deux ballons et deux ou trois gouttes d'aniline dans l'un d'eux. Ensuite, on chauffe chacun des deux ballons (chauffage sans flamme à cause des vapeurs explosives de chloroforme). Dans le ballon ne contenant pas d'aniline il se forme rapidement un nuage blanc de formiate de sodium. Dans le second, il se forme un précipité et une substance à odeur repoussante et tenace qu'on nomme phényl carbylamine ou phenyl isocyanide (C_6H_5NC).

- Dans un ballon de 250ml, on verse 50 ml d'eau, puis 1 ml d'aniline. Cette dernière forme des gouttes insolubles. On verse encore 20 ml d'acide acétique. L'aniline se dissout alors en un liquide jaune très pale. On chauffe ensuite très légèrement et on y verse un peu d'une solution de nitrite de sodium. Le liquide prend aussitôt une coloration jaune or, mais qu'il ne garde pas. En effet, à mesure que le liquide s'échauffe, on voit s'y former des nuages opaques passant par l'orange, le rouge brique, le jaune terre de sienne, puis enfin au brun et au noir. Si on verse moins de nitrite, la solution restera d'un jaune très foncé. On ajoute ensuite un peu de HCl et on agite. Cette fois, on obtient un liquide d'un rouge très sombre mais transparent sous faible épaisseur. Si on ajoute de l'hydroxyde de sodium, la solution vire au jaune. On a fabriqué un véritable indicateur coloré ! Le ballon, quant à lui, devra éventuellement se nettoyer ensuite à l'acétone, comme souvent avec des dérivés d'aniline.

- Quelques parcelles d'iodoforme sont mélangées à 1 ou 2 ml d'aniline et on fait bouillir quelques instants On obtient une coloration rouge. Si on a mis trop d'iodoforme et que la coloration est trop forte, on la dilue à l'alcool.

Autres :

- Dans un large tube à essai on place un peu d'iodoforme et le double ou triple de résorcine. On ajoute 2 ml d'alcool et quelques gouttes de NaOH en solution. En chauffant un moment à ébullition, on obtient une coloration rouge.

- Dans une grande éprouvette, on met un peu de résorcine et on verse par-dessus une solution de NaOH. Une couleur bleue-mauve apparaît. On ajoute du chloroforme et on agite. Il se forme deux couche dont une colorée en rose-rouge située au-dessus de l'autre. Si on chauffe légèrement, la coloration vire au rouge rubis.

- Dans un petit erlenmeyer, dissoudre un peu d'aspirine (acide acétylsalicylique) dans de l'eau et ajouter un peu de NaOH. Faire bouillir et laisser refroidir. Si l'on ajoute ensuite H_2SO_4 concentré il se forme un trouble ou un précipité, selon les concentrations.

- Dans un petit ballon, on mélange moitié/moitié d'acide lactique pur avec une solution concentrée de $KMnO_4$ et on chauffe doucement. A froid le mélange devient brun. A chaud, il s'éclaircit complètement et il se dégage de l'acetaldehyde reconnaissable à son odeur caractéristique ressemblant un peu aux pommes.

-Dans une grande éprouvette (+/- 25 à 30mm de diamètre) on mélange une pointe de couteau d'hydrate de terpine à 3 cm d'eau et l'on fait chauffer. On obtient ainsi rapidement une solution limpide. On y ajoute alors1 à 2 cm³ de H_2SO_4 dilué à moitié et on chauffe à nouveau. La solution se trouble et dégage une odeur aromatique agréable.

- Dans un vase allongé, on verse 200 ml d'eau, 10 ml d'acide sulfurique concentré et une petite cuillerée à café d'amidon de riz ou de froment. On mélange bien le tout et on y fait arriver, par un tube large, de la vapeur d'eau sortant directement d'un flacon où l'on fait bouillir de l'eau. Peu à peu, le liquide, qu'on prend soin de bien mélanger, s'éclaircit. Périodiquement, on en teste le contenu au moyen d'eau iodée. Au début, celle-ci donne une teinte bleue-noire signalant l'amidon. Puis, un moment donné, cette teinte passe au rouge-brun parce que le liquide ne contient plus d'amidon mais de la dextrine. Enfin, après une vingtaine de minutes au moins, l'eau iodée ne donne plus aucune réaction. C'est parce qu'il s'est formé du glucose qu'il convient alors de séparer du reste. On verse le liquide chaud dans un grand bécher et on neutralise l'acide restant par du carbonate de potassium en poudre. Il y a alors beaucoup de mousse, dégagement de CO_2 et précipitation de sulfate de calcium insoluble. Si l'ensemble devient trop pâteux et continue de réagir à chaque nouvelle addition de carbonate, on peut ajouter un peu d'eau. Lorsque de nouvelles additions de carbonate ne réagissent plus et que le Ph est devenu neutre, on filtre à l'aide d'un entonnoir de type buchner car un entonnoir classique agirait trop lentement en raison du caractère fort pâteux de l'ensemble. On recueille donc ainsi un liquide presque incolore qu'il faut ensuite évaporer dans

une capsule jusqu'à consistance plus sirupeuse. Par refroidissement ou évaporation à l'air libre, la solution cristallise enfin. Le glucose peut être goûté et servir pour une réaction à la liqueur de Feehling.

- Dans un erlenmeyer de 250 à 300 ml on verse 15 gr d'acétone et 30 gr d'acide nitrique concentré mais pas fumant. Un nuage blanc apparaît. On fait chauffer lentement à l'extérieur et en milieu dégagé. Le nuage disparaît progressivement puis les premiers bouillons apparaissent dans le liquide. On cesse aussitôt de chauffer et on attend à distance d'au moins deux mètres. Un moment donné, brusquement, la réaction s'emballe et du liquide est même projeté au dehors du vase tandis que des torrents de gaz rouge (NO_2) s'échappent. C'est parce que cette réaction engendre également de l'acide cyanhydrique qu'il faut impérativement réaliser cette expérience dangereuse en milieu extérieur et dégagé.

- Dans un erlenmeyer, on verse une cuillerée à café de gomme arabique et on l'arrose copieusement d'acide sulfurique bien dilué. On chauffe autant qu'il le faut pour que le liquide se mette à bouillir et devienne limpide et brun sans plus mousser. On laisse refroidir et on renifle l'odeur qui se dégage du flacon. C'est celle de la sauce caramel faite à base de sucre et d'eau. On fait le test à la liqueur de Fehling et l'on constate un précipité rouge signalant la formation de glucose.

14. DISTILLATIONS ET AUTRES OPERATIONS SEMBLABLES

14.1. LES EXTRACTIONS



Illustration 61

Dans certains cas relevant principalement de la chimie organique, on peut être amené à extraire une substance d'une autre. L'illustration 61 montre un appareil d'extraction classique. Voici de quoi il se compose : tout en bas un appareil de chauffage électrique (éviter un appareil à flamme quand on utilise un solvant inflammable) surmonté d'un erlenmeyer à col rodé dans lequel vient se glisser un appareil spécial dit "soxhlet" du nom de son concepteur Franz von Soxhlet. Ce soxhlet est surmonté lui-même d'un réfrigérant. Les chimistes en choisissent généralement un de type dimroth, du nom de son concepteur Otto Dimroth, dans lequel l'eau froide circule dans un serpentin central. C'est donc sur le serpentin que se condensent les vapeurs. Si ce réfrigérant est très efficace, il n'en est pas moins bien plus fragile et coûteux qu'un réfrigérant classique étant donné son design particulier. Certains de ces réfrigérants sont même munis d'un double serpentin qui accroît encore leur efficacité, leur fragilité et leur coût...

Dans le cas présent, c'est le principe colorant du bois de Campêche qui était extrait en utilisant de l'alcool éthylique chaud. Pour ce faire, des morceaux de bois de campêche avaient été placés dans la partie principale du soxhlet dont l'ouverture latérale avait été protégée par un tampon à démaquiller (ce qui évite l'achat des coûteuses carottes prévues pour ces appareils). On aurait pu tout aussi bien enfermer les morceaux de bois de campêche dans un fin voile de rideaux. Le principe du soxhlet est simple (voir illustration 62) : tandis que le niveau de liquide tombant du réfrigérant monte dans la partie principale en noyant les morceaux de bois de campêche, il monte également dans un fin tube latéral. Lorsqu'il arrive au niveau du coude de ce tube latéral, un phénomène de siphon vide complètement le tube principal et le solvant retombe dans l'erlenmeyer, emportant avec lui la substance extraite par le solvant. Un nouveau cycle de chauffe peut alors recommencer, l'ensemble fonctionnant en circuit fermé bien que le dimroth soit laissé ouvert ou simplement fermé par un tube de sécurité à boule.



Illustration 62

Après plusieurs cycles de chauffe, la substance contenue dans le réservoir du soxhlet est épuisée. On stoppe alors l'opération et on sépare ensuite la substance recueillie de son solvant par les moyens adéquats variables selon les cas.

14.2. DISTILLATIONS SIMPLES

Les distillations simples peuvent avoir trois buts différents :
1°) liquéfier une substance qui se dégage à l'état de vapeurs à chaud
2°) concentrer une substance
3°) extraire une substance d'un mélange dont les constituants ont des points d'ébullition nettement différents.

Selon les cas, le montage pourra ne comprendra qu'un simple ballon à tubulure latérale et un réfrigérant assemblés par des bouchons en caoutchouc, soit un appareillage beaucoup plus complexe déjà comportant la possibilité d'ajouter périodiquement un réactif, de mesurer la température et de recueillir à l'abri de l'air.

- Une expérience démonstrative et sans aucun danger, consiste à concentrer du vinaigre en le distillant. On prend une masse assez importante de vinaigre (par exemple 750 ml) et on la chauffe à feu bien fort en raccordant le réfrigérant au plus près du ballon. On recueillera d'abord un acide acétique relativement concentré puis, peu à peu, un acide de moins en moins concentré.

- Une autre distillation démonstrative mais nettement plus dangereuses consiste à obtenir un acide nitrique fumant au départ d'acide nitrique concentré. L'opération a été expliquée au chapitre 5.

- Voici une expérience typique où la réfrigération sert à recueillir liquide une substance obtenue au départ à l'état de vapeur. Dans un ballon relié à un réfrigérant, on place un certain poids d'acétate de sodium bien sec. Par un entonnoir à robinet, on y fait couler un poids égal d'acide sulfurique concentré. La réaction commence déjà à froid, mais il faut ensuite chauffer légèrement pour que se dégagent des vapeur qui iront se condenser dans un flacon récolteur. Rien qu'à l'odeur, on sent bien que c'est de l'acide acétique qui distille. Par économie, dans une classe, on peut bien entendu se contenter de faire chauffer une éprouvette contenant le même mélange. L'odeur, à elle seule, suffira à faire comprendre la réaction.

14.3. MELANGES AVEC ALCOOLS

14.3.1. LES ESTERS PARFUMES

Parmi les "classiques" de la chimie organique expérimentale, on trouve en premier lieu les manipulations consistant à obtenir des esters particuliers dont les odeurs rappellent celles de certains fruits, du rhum ou de la vanille. Ce sont d'ailleurs ces réactions qui sont à la base de l'obtention industrielle de certaines essences ou parfums synthétiques utilisés, par exemple, dans l'alimentation. Cependant, il y a un gouffre entre ce que l'on peut réaliser industriellement en contrôlant précisément toute une série de paramètres ou de manipulations successives et ce qu'on peut obtenir dans un petit laboratoire. Dans ce dernier cas, l'imagination est toujours nécessaire pour reconnaître, à l'odeur, un ester parfumé. Et, pourquoi ne pas le dire, parfois, l'odeur dont le local reste imprégné après-coup peut être particulièrement repoussante...

- En refroidissant bien, on commence par faire un mélange d'une part d'alcool méthylique et d'une part d'acide sulfurique concentré. Ce mélange est ensuite versé dans deux parts d'acide butyrique contenu, déjà, dans un ballon de 500 ml. L'ensemble est alors distillé. Le liquide qui distille est un mélange contenant du butyrate de méthyle qui à une odeur dans laquelle on est censé reconnaître celle de la reine-claude. Si, à l'alcool méthylique on substitue de l'alcool éthylique, on recueille du butyrate d'éthyle qui est censé avoir l'odeur du rhum. Pour obtenir ces esters purs, il faudrait encore les agiter avec de l'eau salée et sécher ensuite sur chlorure de calcium, ce qu'on fait rarement dans un petit laboratoire compte tenu que les quantités obtenues sont faibles. Attention : l'odeur de l'acide butyrique est sans doute une des pires qui puisse envahir un local de chimie. C'est une forte odeur de beurre rance, mais également de souris. On peut l'éradiquer progressivement en faisant bouillir périodiquement une capsule contenant de l'ammoniaque concentrée puis en faisant ensuite un fort courant-d'air. Faire attention de ne jamais laisser couler une goutte de cet acide sur un support poreux car éradiquer ensuite son odeur prendrait beaucoup de temps.

- On réalise un mélange d'acide acétique et d'alcool amylique (moitié/moitié) puis on y ajoute un peu de H_2SO_4. On distille. La réaction étant assez tumultueuse, il est préférable de glisser dans le flacon quelques fragments de pierre ponce ou d'argile cuite (pot de fleur brisé). Le liquide, de clair, devient rouge puis très foncé. Il distille de l'essence synthétique de poire.

- Dans un ballon, on mélange, en refroidissant bien, 10 parts d'acide sulfurique concentré avec 9 parts d'alcool éthylique à 90° (en versant l'acide dans l'alcool et non l'inverse). Puis on mélange ce liquide à 7 parts de formiate de sodium. On chauffe à feux doux et on distille de manière classique. On recueille du formiate d'éthyle, un liquide incolore qui brûle avec une flamme peu visible aux bords rouges et qui a une odeur très particulière se situant entre le rhum et la framboise.

14.3.2. AUTRES ESTERS

- En refroidissant bien, on mélange 5 parts d'alcool éthylique avec 9 parts de H_2SO_4. Par exemple 150 ml d'alcool avec 270 ml de H_2SO_4. On place ce mélange dans un ballon à trois cols ou un ballon à un col surmonté d'une allonge triple. Par le col central ou la branche centrale de l'allonge, on fait passer un thermomètre qui plonge jusque dans le liquide. Sur un autre col ou une autre branche de l'allonge, on place un entonnoir à robinet contenant de l'alcool éthylique. Le troisième col ou la troisième branche de l'allonge mène à un réfrigérant au bout duquel est fixée une allonge coudée avec prise d'air et un petit flacon récepteur. On monte la température. Le mélange commence à jaunir, puis brunir. Des vapeur diverses se dégagent dès 120°. Lorsque la température arrive au-dessus de 140°, on ajoute de l'alcool, lequel s'épuise progressivement alors que H_2SO_4 demeure constant. On recueille alors un mélange d'éther et d'alcool. Il forme deux couches, l'éther n'étant pas soluble. Il est aisé de les séparer dans une ampoule à robinet.
Attention : les vapeurs d'éther sont très explosives et il faut donc veiller scrupuleusement à l'étanchéité de l'ensemble de l'appareil et à l'absence de flamme.

UNE ALLONGE TRES UTILE...

L'allonge qui termine le réfrigérant et plonge dans le flacon récepteur est celle qui est classiquement utilisée pour les distillations sous vide ou à pression réduite (voir illustration 35A). Elle permet d'évacuer toute vapeur toxique ou explosive vers l'extérieur au moyen d'un tuyau et mérite d'être utilisée comme telle lors de toutes les distillations ou même lors d'autres opérations au cours desquelles un liquide est recueilli dans un flacon receveur en même temps que des gaz s'échappent.

- Dans un ballon d'un litre, on mélange 39 gr de MnO_2, 39 gr de H_2SO_4 concentré et 26 gr d'eau. On surmonte le ballon d'un tube-allonge comportant un coude latéral. Au sommet de l'allonge, on fixe une ampoule à robinet contenant 26 gr d'alcool éthylique absolu. Le coude latéral de l'allonge communique quant à lui avec un réfrigérant bien refroidi. On verse un peu d'alcool dans le ballon et on chauffe doucement. Une ébullition modérée par des cailloux en pierre ponce commence à se manifester. On continue à chauffer modérément en versant alors progressivement tout l'alcool. A la distillation, il passe de l'acétal (impur) reconnaissable à son odeur fort agréable.

- Dans un ballon à distiller, on place 50 gr de nitrate de potassium pulvérisé et on verse par-dessus un mélange de 100 gr d'acide sulfurique + 50 gr d'alcool méthylique effectué au préalable en refroidissant sans arrêt. On relie ce ballon à un réfrigérant et ce réfrigérant à un flacon récepteur plongé dans un bain eau+glace. On chauffe lentement. Il distille du nitrate de méthyle à odeur agréablement éthérée dont quelques gouttes placées dans une capsule peuvent être aisément enflammées par une allumette. La flamme est chaude et légèrement bleutée.

- Dans un ballon, on mélange quantités égales d'alcool amylique et de HCl concentré sans que la totalité du volume de liquide dépasse un tiers du volume du flacon. On chauffe progressivement car l'ébullition est tumultueuse. Le liquide devient jaune or puis il commence à distiller des vapeurs invisibles qui se condensent en un liquide légèrement sirupeux et jaunâtre composé d'HCl et de chlorure d'amyle (chloropentane) à l'odeur parfaitement reconnaissable et suffocante. Ce produit émet de fortes vapeurs blanches quand il est mis en contact avec de l'eau.

- En refroidissant bien, on mélange 100 gr de H_2SO_4 avec 100 gr d'alcool méthylique (en versant l'acide dans l'alcool et non l'inverse) et on place le tout dans un ballon de 500 ml préalablement rempli de 100 gr d'acide oxalique. On distille de manière très classique tout en récupérant le distillat dans un flacon entouré

de glaçons. On recueille ainsi deux composés différents, à savoir un liquide incolore qui brûle avec une flamme peu visible mais chaude et un solide en petites paillettes blanches qui est de l'oxalate de méthyle. Mélangé avec de l'ammoniaque, le liquide donne progressivement un précipité blanc d'oxamide.

- Dans un ballon de 250 ml à deux cols, on place 60 gr de bromure de sodium. On surmonte le col incliné d'un entonnoir à robinet contenant un mélange de 25 gr d'alcool éthylique avec 50 gr de H_2SO_4 obtenu en versant l'acide dans l'alcool tout en refroidissant énergiquement. Le col vertical est quant à lui surmonté d'une colonne de Vigreux reliée à un réfrigérant droit très classique aboutissant, par une allonge courbée telle que décrite ci-dessus, à un flacon récepteur contenant un peu d'eau et placé dans un mélange eau+glace. On lance l'opération en laissant s'écouler tout le contenu de l'entonnoir puis on commence à chauffer. Le contenu du ballon devient orangé puis mousse mais de manière raisonnable. Enfin se dégage du bromure d'éthyle qui est recueilli. Le bromure d'éthyle, très volatil (il bout à 38° seulement) se rassemble sous la couche d'eau froide.

LA COLONNE DE VIGREUX

Objet "fétiche" des chimistes et des distillateurs, la colonne de Vigreux a été inventée par le célèbre souffleur de verre Vigreux à qui on doit un manuel sur le soufflage qui fera à jamais autorité.

La colonne qui porte son nom et qui est un accessoire uniquement destiné aux distillations fractionnées, se compose tout simplement d'un tube qui se fixe toujours verticalement, et qui comporte une série de pointes internes alternativement dirigées à l'horizontale puis en oblique. Ces pointes ont pour objet d'intercepter les vapeurs passant dans la colonne de manière à ce que les plus froides s'y accrochent pour retomber ensuite dans le flacon d'où elles proviennent. Ainsi, les vapeurs arrivent dans le réfrigérant dans l'ordre strict de leur volatilité, ce qui permet, en fractionnant le distillat, de récupérer des contenus très différents les uns des autres.

Cette colonne peut être remplacée par d'autres types de colonnes, remplies par exemple de billes de verre, d'anneaux dits de Raschig (du nom de leur concepteur, Friedrich Raschig) en métal, en verre ou en porcelaine, ou même de paille de fer. Leur principe est fort semblable à celui de la colonne de Vigreux.

- Au bain marie à 60°, on dissout de l'acide citrique dans de l'alcool méthylique. On refroidit et on y fait ensuite barboter HCl gazeux. On distille avec colonne de Vigreux pour recueillir du citrate de méthyle. Parfois, ce dernier apparaît déjà dès le départ dans le liquide du fait d'une réfringence différente.

- Dans un erlenmeyer de 500 ml on place un mélange de 100 ml de H_2SO_4 et 100 ml d'alcool éthylique obtenu en versant l'acide dans l'alcool tout en refroidissant énergiquement. On verse ensuite par-dessus 75 ml d'acide formique et on distille. Il y a de forts soubresauts dans le liquide (y placer en conséquence des fragments de pierre ponce ou d'argile cuite) et il distille rapidement du formiate d'éthyle. Attention, ce dernier étant inflammable, il faut se méfier des vapeurs et, donc, travailler sans flamme. L'appareil est de préférence monté avec une colonne de Vigreux. Le formiate d'ethyle qui s'évapore en premier est recueilli jusqu'à ce que la température, stable jusque-là, monte vers un second pallier.

- La préparation de l'éthanal est compliquée et la plupart des auteurs fournissent à ce sujet des renseignements contradictoires. L'un dit qu'il faut opérer à froid, l'autre à 60°, un troisième à 80° et un quatrième à 100°. Je ne parlerai pas des quantités de produits à utiliser dont les proportions varient d'un auteur à l'autre, ni même du montage à employer qui est décrit ici et là de manières très diverses. Compte tenu que le présent ouvrage ne s'adresse pas à des classes universitaires, voici le système, assez simple, que je préconise...
On prend un ballon de 2 L à col allongé et rodé dans lequel on place 30 gr de bichromate de potassium sur lesquels on verse 60 ml d'eau distillée. Ce ballon est surmonté d'une allonge permettant d'y fixer deux appareils. Le premier est un entonnoir à robinet dans lequel on place un mélange fait comme suit : 40 grammes d'acide sulfurique sont versés sur 30 grammes d'alcool éthylique en refroidissant énergiquement, puis on ajoute, toujours en refroidissant, 60 ml d'eau. Le second appareil est un réfrigérant vertical qui servira de réfrigérant à reflux. Du sommet de ce réfrigérant partira un tuyau en verre qui sera raccordé à un flacon laveur de type drechsel de 250 ml, plongé dans un bain d'eau glacée et

contenant 100 ml d’éther. La sortie du drechsel sera connectée au système de ventilation. Lorsque le drechsel contenant l’éther sera bien refroidi, on chauffera le ballon dans lequel on fera tomber quelques gouttes du mélange contenu dans l’entonnoir à robinet. Quand on verra que ces gouttes produisent un fort bouillonnement, on cessera de chauffer et on continuera d’alimenter le ballon goutte à goutte avec le liquide contenu dans l’entonnoir. La réaction dégage beaucoup de chaleur et peut mousser fortement, d’où l’emploi du grand ballon. Le réfrigérant à reflux fera son effet : des gouttes retomberont dans le ballon. On observera que des bulles se forment régulièrement dans le drechsel, indiquant qu’un gaz se dégage. Lorsque tout l’entonnoir aura été vidé, on chauffera à nouveau légèrement en veillant à éviter que l’éther remonte vers le ballon. Au besoin, on déconnectera le drechsel du ballon (prévoir un système adéquat pour pouvoir agir vite). Cela fait, la seconde partie de l’opération pourra commencer : on connecte le drechsel à un ballon dans lequel on fait chauffer de l’ammoniaque avec un peu de charbon de bois. Le gaz ammoniac se dégage et, avant d’arriver dans le drechsel, passe d’abord dans un tube rempli de morceaux de chaux vive afin d’être desséché. On observe alors la formation d’un précipité blanc qu’il faut ensuite recueillir et laver à l’éther. C’est seulement alors que s’effectue la troisième partie de l’opération : le composé ammoniacal est mélangé à de l’acide sulfurique étendu et distillé. C’est ainsi que l’on recueille enfin l’éthanal, liquide incolore très mobile et à odeur suffocante.

- En refroidissant bien, on réalise un mélange de 6 ml de H_2SO_4 avec 15 ml d’alcool méthylique (en versant l’acide dans l’alcool et non l’inverse). Ensuite, on tapisse de cristaux d’acide borique le fond d’un erlenmeyer de 150 ml. Cela fait, on verse dans cet erlenmeyer le mélange alcool/acide et on ferme à l’aide d’un bouchon traversé par un tube courbé à 90° se terminant en bec de canard. On place sur une toile posée sur trépied et on fait chauffer doucement. L’alcool commence à bouillir. On attend quatre à cinq secondes et, quand on voit une "vapeur" s’échapper du bout du col de cygne on y porte une allumette. On obtient alors une grande flamme verte : c’est du borate de méthyle enflammé. La même expérience peut ensuite être refaite en augmentant les volumes de réactifs et en effectuant une distillation classique. On obtient alors le borate de méthyle liquide qui brûle avec une belle flamme verte.

- En refroidissant bien, on fait un mélange de 100 ml d’alcool et 100 ml de H_2SO_4 (en versant l’acide dans l’alcool). On verse ensuite ce mélange sur 3 cuillers à café de MnO_2 se trouvant dans un ballon de 1L qu’on relie à un réfrigérant classique. On chauffe lentement. Le contenu du ballon mousse énormément et passe progressivement du noir au jaune sale. On recueille ainsi un solvant inflammable, d’odeur éthérée, qui est le méthylal ou diméthoxymethane. L’expérience, en elle-même, n’a rien de vraiment enthousiasmant, comme beaucoup d’autres du genre en chimie organique.

14.4. MELANGES SANS ALCOOL

- Dans un ballon de 1 L relié à un réfrigérant, on place deux ou trois cuillerées de MnO_2 puis on verse un mélange de 125 ml d'acide lactique et 75 ml de HCl. On chauffe lentement. L'ensemble se met à mousser fortement, puis la réaction s'apaise et le liquide devient plus clair. Il y a formation de chloral, nettement reconnaissable à l'odeur. Prévoir une bonne aération et l'évacuation des gaz.

- On monte un ensemble rodé bien étanche constitué d’un grand ballon surmonté d’une colonne de Vigreux précédant un réfrigérant et un petit flacon de récupération. Une allonge avec prise d’évacuation des gaz est prévue sur le flacon de récupération du liquide (voir illustration 35A). On place dans le ballon un mélange à parts plus ou moins égales d’amidon (ou de sucre), de MnO_2 et enfin de HCl dilué (+/- 25%), ce dernier pouvant être versé au début de l’expérience par un entonnoir à robinet fixé sur un col latéral du ballon à double col ou sur une allonge double fixée au col du ballon. On chauffe lentement. Il y a d’abord un fort dégagement de chlore. L’ensemble mousse ensuite beaucoup, d’où la nécessité d’utiliser un grand ballon avec peu de produits dans celui-ci. Lorsque le dégagement de chlore ralentit et que l’ensemble s’échauffe, il passe du chloral dans le réfrigérant, reconnaissable à son odeur particulière après avoir laissé le produit dégager quelques minutes, en plein air, le surplus de Cl_2 qu’il contenait encore.

- Dans un ballon d’1 L, mélanger 1 part d'amidon ou de sucre, avec 4 parts de MnO_2 et 4 parts d'eau. On peut travailler, par exemple, avec des parts de 10 gr. Chauffer à 40° puis y faire couler lentement du H_2SO_4. La température va fortement grimper et l'ensemble moussera beaucoup. Peu à peu divers produits vont distiller dont l'acide formique. Chauffer légèrement si nécessaire quand l’équivalent de 3 parts de H_2SO_4 se sera écoulé de l'ampoule supérieure. D’autres auteurs conseillent de mélanger d’emblée plus ou moins 1 part d'amidon, 4 parts de MnO_2 et 3 parts de H_2SO_4 étendu de son volume d'eau puis de chauffer progressivement. Cela revient au même que précédemment sauf que dans le

premier cas le mélange de H_2SO_4 avec H_2O fait grimper automatiquement la température. Compte tenu du grand dégagement de gaz, il est important dans les deux cas de prévoir un flacon de type ballon dont le volume est largement supérieur à celui de la totalité des substances qui s'y trouveront.

- Dans un ballon de 2 L muni de deux cols rodés ou d'un col rodé surmonté d'une allonge double, on verse un mélange de 150 ml d'eau et 37 gr de bichromate de K (tout le bichromate ne se dissoudra pas). A part, mélanger, en refroidissant énergiquement, 38 gr d'alcool éthylique à 90° et 50 gr de H_2SO_4. Laisser reposer ce mélange puis le verser dans un entonnoir à robinet qui sera fixé, par leurs rodages réciproques, sur un des cols du ballon ou de l'allonge. Sur l'autre col ou l'autre branche de l'allonge, on fixe une allonge coudée qui conduit à un réfrigérant énergiquement refroidi. On fait s'écouler tout le contenu de l'entonnoir dans le ballon en une seule fois mais pas trop vite. Si la température ne monte pas rapidement, chauffer très brièvement. Attention ! La réaction s'emballe généralement et c'est pourquoi il faut travailler dans un grand ballon. Il distille de l'aldéhyde acétique à très forte odeur de vinaigre.

- Dans un ballon à distiller, on place un mélange à parts égales d'acide oxalique et de glycérine. On fait chauffer. A 75° il se dégage du CO_2. A 90° de l'acide formique commence à distiller. Quand il ne se dégage plus de CO_2, on peut ajouter de l'acide oxalique. A la sortie du réfrigérant, donnant dans le flacon récepteur, on a eu soin de placer l'allonge prévue théoriquement pour travailler sous vide. C'est par sa sortie prévue pour être raccordée à la trompe à vide qu'on recueille le gaz qui se dégage et qu'on le conduit dans de l'eau de chaux qui se trouble.

- Dans un ballon à distiller, on mélange de la glycérine à de l'acide sulfurique dilué et on y ajoute un peu de bioxyde de manganèse. On distille. Il passe de l'acide formique, reconnaissable à son odeur. On peut remplacer l'acide sulfurique dilué par de l'acide chlorhydrique concentré.

- Dans un petit ballon de 100 ml on introduit 5 gr d'acide salicylique et 7 ml d'anhydride acétique. On place ce ballon dans un bain marie maintenu entre 60 et 70° pendant une bonne demi-heure. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant droit à air ou à eau (dans ce cas en fonctionnement discontinu). On voit, sur la paroi du ballon, se former peu à peu des gouttes huileuses. On ajoute ensuite 60ml d'eau et on filtre. Placé dans l'eau glacée, le liquide laisse déposer des cristaux fins d'aspirine (acide acétylsalicylique).

14.5. EXTRACTION DES ESSENCES

Des normes de sécurité modernes ont fait que, dans beaucoup d'écoles, on propose désormais des expériences relatives à l'extraction de certaines huiles essentielles. Le plus souvent, c'est l'essence de girofle qui est visée. Pour ce faire, on écrase dans un mortier 25 gr de clous de girofle et on les place, avec 200 ml d'eau, dans un ballon de 500 ml auquel on a adapté un réfrigérant. On recueille ainsi entre 100 et 130 ml d'un liquide trouble majoritairement composé d'eau. On verse ce liquide dans une ampoule à décanter, on y ajoute 50 à 70 ml d'une solution saturée de NaCl, on bouche l'ampoule et on l'agite fortement à quelques reprises en ayant soin, après chaque agitation, d'ouvrir le robinet de l'ampoule dont la tige d'écoulement est alors dirigée vers le haut. Cette opération, appelée relargage, a pour but de commencer la séparation entre l'eau et l'essence, cette dernière étant très peu soluble dans l'eau salée. On ajoute ensuite du cyclohexane, on agite comme précédemment, on laisse décanter et on recueille la phase organique contenant l'eugénol, c'est-à-dire l'essence de girofle. Bien souvent, on arrête là la démonstration alors que, pour séparer l'essence de son solvant, il faudrait procéder à une seconde distillation, fractionnée cette fois, en utilisant la célèbre colonne de Vigreux. Et tout cela pour obtenir, en général, une demi-douzaine de gouttes d'essence pure.

Dans d'autres cas on utilise du thym, du romarin ou même des zestes d'oranges ou de citrons et on procède dans les grandes lignes comme décrit ci-dessus. Avec des résultats aussi peu extraordinaires...

Certains enseignants utilisent également des graines de moutarde noires qui sont d'abord écrasées dans un mortier puis mêlées d'eau et laissées ainsi quelques heures. Sous l'action d'un ferment, diverses réactions chimiques se produisent. On procède ensuite comme décrit ci-dessus et on recueille ainsi une essence jaunâtre à odeur forte, le sulfocynate d'allyle, qui peut produire des cloches sur la peau.

Est-il besoin de dire que de telles expériences ont vraiment peu d'intérêt aux yeux de jeunes gens moyennement intéressés -ou pas du tout- par la chimie, quand bien même on pourrait parfois les coupler à une réflexion biologique sur le rôle bactéricide de certaines de ces substances ?

Une mode récente, inspirée du retour au naturel et des médecines alternatives, pousse un certain nombre de gens à se lancer dans l'extraction des essences sans bien savoir quel matériel et quelles conditions il faut réunir pour arriver dans ce domaine à des résultats témoignant d'une réelle efficacité ou même d'une certaine rentabilité.

La chose la plus importante que semblent ignorer ces gens est l'énorme quantité de substances végétales qu'il faut réunir pour recueillir 25 ml d'essence ou davantage. En conséquence, prévoir un ballon d'un litre pour travailler est une erreur fondamentale. D'aucuns pensent s'en tirer en achetant un coûteux ballon de 5 L en verre borosilicaté. Mais un tel ballon ne se chauffe pas à l'aide d'un simple trépied et d'un bunsen ! Il faut, pour bien répartir la chaleur sur sa panse, prévoir un bain de sable ou un bain marie. Mais l'un et l'autre nécessitent, pour une régulation correcte de la chaleur, d'être disposés sur un élévateur qui permet, lorsque c'est nécessaire, d'abaisser le bain par rapport au ballon afin de soustraire celui-ci à l'apport calorique. Et quand on connaît le coût d'un élévateur de cette taille...

Le simple bon sens recommande donc aux amateurs tentés par cette "aventure" d'utiliser non pas un ensemble d'accessoires prévus pour un laboratoire de chimie, mais bien un matériel métallique prévu pour des distillateurs.

14.6. LA CHIMIE DES PARFUMS

De l'extraction des essences végétales à la fabrication des parfums, il n'y a évidemment qu'un pas à franchir et ce pas semble d'autant plus aisé lorsqu'on connaît mal ce qu'implique la chimie des parfums. Pour en avoir une idée, on peut profiter d'un voyage du côté de Grasse, près de Cannes, pour aller visiter un des laboratoires (factices) proposés aux touristes par quelques grandes marques de parfums. La vue du matériel et des techniques à mettre en oeuvre ainsi que les quantités de végétaux à utiliser devrait suffire à décourager les simples amateurs et leur éviter, ainsi, bien des déconvenues.

14.7. PREPARATION DU CHLORURE DE CHROMYLE ET SES REACTIONS

Le chlorure de chromyle est un composé minéral liquide, fumant à l'air, et qui se prépare un peu à la manière d'une distillation classique, raison pour laquelle il figure dans le présent chapitre.

- Dans un creuset, on chauffe un mélange intime constitué de 10 parts de NaCl avec 15 à 17 parts de bichromate de K préalablement broyé dans un mortier de porcelaine. Il faut chauffer jusqu'à ce que le mélange fonde. Attention aux crépitements préalables qui projettent de fines particules chaudes. Pour éviter cet inconvénient, on peut couvrir le creuset d'une fine toile métallique. Lorsque le mélange s'est liquéfié, on chauffe encore un instant puis on laisse refroidir. On obtient ainsi une masse compacte de couleur brunâtre qu'il faut briser en morceaux. Comme ils se conservent parfaitement au sec, il est utile d'en avoir toujours une certaine quantité disponible, dans un flacon, en cas de nécessité. Les morceaux ainsi obtenus sont introduits dans un ballon rodé relié à un réfrigérant auquel est raccordé un flacon récepteur surmonté d'une allonge dotée d'une prise pour évacuation des gaz. Tout l'appareil doit être bien sec et en verre avec joints de téflon, aucune jonction ou bouchon en caoutchouc ou silicone ne devant être utilisés. Dans le ballon, on fait s'écouler H_2SO_4 concentré en excès par rapport aux morceaux (donc, dans le cas présent, au moins 30 parts d'acide). On chauffe légèrement. Le chlorure de chromyle rouge foncé, presque noir, très semblable à du brome liquide, distille et est recueilli dans un flacon nageant dans un bain eau+glace et à l'abri de l'air au contact duquel il fume énormément. Le flacon est fermé, au final, par un bouchon en verre rodé avec joint téflon. Le chlorure de chromyle sera ensuite manipulé à l'aide d'une pipette en PVC ou en verre (le PVC se teindra rapidement en noir).

- On peut également préparer du chlorure de chromyle en laissant couler, goutte à goutte, de l'acide sulfurique concentré dans une solution chlorhydrique concentrée d'anhydride chromique venant juste d'être préparée. Mais il s'agit là d'une simple curiosité de laboratoire car le rendement est mauvais et le produit obtenu n'est pas pur.

- Au contact de l'eau, le chlorure de chromyle se décompose en un mélange d'acide chromique et d'acide chlorhydrique. Si on continue d'ajouter de l'eau, il y a apparition d'une teinte bleue, l'acide chromique devenant perchromique. Mais si on y fait barboter du SO_2 on obtient une couleur vert/violet car il y a alors formation de sulfate de chrome.

- Si on verse le chlorure de chromyle dans de l’ammoniaque, la coloration devient jaune-or par formation d’un chromate d’ammonium.

- Dans une série de 7 coupelles en porcelaine, on place respectivement un peu d’urée, un peu de camphre, un peu de soufre, un peu de mercure, un fond d’acétone, un fond d’alcool éthylique et un fond de térébenthine. Dans chacune, on laisse tomber deux à quatre gouttes de chlorure de chromyle. Il y a, à chaque fois, une réaction vive avec production de fumées abondantes qu’il faut éviter de respirer. La réaction est particulièrement vive avec le soufre et avec la térébenthine, cette dernière produisant une petite explosion et des flammes au contact de chaque goutte de chlorure de chromyle. L’alcool et l’acétone peuvent parfois s’enflammer. Selon les cas, on obtient des résidus brunâtres ou verdâtres, généralement pas ou peu solubles dans l’eau. Avec le mercure, la réaction est vive et persiste longtemps. Le résidu, dans ce dernier cas, est entièrement soluble dans l’eau.

- On prépare trois éprouvettes, la première contenant quelques centimètres d’une solution d’hydroxyde de potassium, la seconde une solution de bromure de potassium et la troisième une solution d’iodure de potassium. Dans chacune, on laisse tomber une ou deux goutte de chlorure de chromyle. Avec la potasse, on obtient immédiatement une solution jaune de chromate de potassium. Dans les deux autres solutions, le brome ou l’iode sont mis en liberté, ce qu’on peut constater rien qu’à la couleur en versant deux ou trois gouttes de ces solutions dans un peu de chloroforme.

UN REACTIF DES CHLORURES PEU CONNU

L’apparition de chlorure de chromyle peut être utilisée comme réactif des chlorure en phase solide. Pour ce faire, on écrase au mortier la substance solide avec un peu de bichromate de potassium ou de sodium, puis on place le tout dans une éprouvette dans laquelle on verse ensuite de l’acide sulfurique. On chauffe et on observe si un gaz rouge apparaît. Si oui, la substance inconnue contient un chlorure.

15. CHAUFFAGE DE SOLIDES

15.1. METAUX ET NON METAUX

Fer :

- Dans une grosse éprouvette, on fait chauffer un mélange de poudre de fer et de chlorure d’ammonium. On voit se dégager des vapeur blanches et on sent une odeur d’ammoniaque en même temps que se dépose une fine couche jaune sur la partie froide de l’éprouvette. On cesse de chauffer et on dilue le tout dans l’eau puis on ajoute une solution de NaOH. Un précipité d’hydroxyde de fer vert se forme parce qu’il y avait eu formation préalable de chlorure ferreux. Ce précipité devient d’ailleurs rouge si on ajoute un peu d’eau de chlore. Même expérience avec de la poudre de zinc. Cette fois il ne se dépose pas une couche jaune mais bien blanche et l’hydroxyde est blanc.

- Dans un creuset, on place un mélange de 5 gr de poudre de fer et 10 gr de nitrate de potassium. On chauffe fortement et il y a liquéfaction. Versé dans de l’eau, le liquide devient rouge. C’est du ferrate de potassium. Parfois l’eau se teinte d’abord en vert puis ensuite seulement elle devient rouge. Dans l’eau, le ferrate de K ne se maintient pas. Il se décompose rapidement en hydroxyde ferrique.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange intime de poudre de fer, de nitrate de sodium et d’hydroxyde de sodium. On glisse un papier réactif mouillé dans le col et constate qu’il se dégage un gaz au PH très basique qui produit des fumées blanches si l’on approche une bouteille de HCl ouverte. C’est de l’ammoniac.

Cuivre :

- On mélange Cu en poudre et S en fleur dans les mêmes proportions mais avec néanmoins un peu plus de soufre. On place sur une nacelle de porcelaine. On chauffe une extrémité. Une flamme se produit et se communique à l'ensemble qui devient noir et compact. Il s’est formé du CuS (Expérience déjà signalée précédemment)

Zinc :

- La réduction d’un mélange intime de zinc et de dioxyde de titane chauffé dans une éprouvette se fait avec incandescence.

- Dans une éprouvette relativement étroite, on chauffe un mélange homogène de poudre de zinc, de poudre de fer et quelques pastilles de KOH. Il se dégage de l’hydrogène que l’on peut enflammer.

- Dans un creuset, on fait un mélange intime équivalent à une petite cuillerée de poudre de silice et de poudre de zinc. On fait chauffer celui-ci à une température bien inférieure à 100° et on verse ensuite sur lui 2 ou 3 ml de tétrachlorure de carbone. Il se forme d'importantes fumées blanches suffocantes.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté de +/- 18 mm de diamètre intérieur placée verticalement, on dispose une lame de zinc de 3cm de long dans 12 à 15 mm de nitrate d'ammonium sec. On chauffe jusqu'à fusion complète du nitrate, température à laquelle il commence à réagir avec le zinc. On retire aussitôt la flamme pour éviter un danger d'explosion. La réaction devient en effet très vite tumultueuse et dégage beaucoup de chaleur. De l'azote mélangé d'oxyde de zinc produisent d'épaisses fumées. Pour obtenir une réaction encore plus vive, certains auteurs recommandent d'ajouter, au départ, un peu de chlorure d'ammonium au mélange nitrate d'ammonium + zinc. En fonction des quantités de matières mises en présence et de la chaleur dégagée, il peut, au final, se produire une petite explosion avec dégagement important de vapeur rutilantes. L'illustration63 montre le déroulement de cette expérience. D'abord, les fumées se dégagent, puis la masse devient jaune. Ensuite, les fumées blanches cessent de se produire, mais la réaction continue et la masse devient de plus en plus jaune jusqu'à ce qu'un jet de vapeurs rutilantes s'échappe sous forme d'une petite explosion. Cette réaction très vive est même susceptible d'attaquer l'or et le platine.

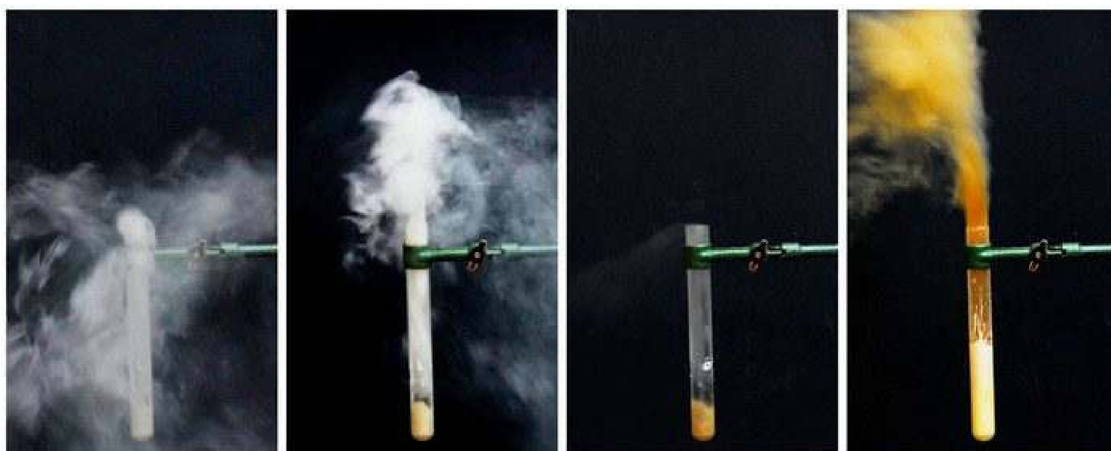


Illustration 63

Plomb, Etain :

- Dans un creuset placé à l'air libre, on fait fondre du plomb ou de l'étain. Lorsque le métal est liquide, on précipite sur lui une bonne quantité de soufre en fleur. La réaction est vive et produit beaucoup de fumées chargées en SO_2. La matière qui demeure est noire et est constituée de sulfure de plomb ou d'étain, ce qui peut être aisément vérifié à l'odeur d'oeuf pourri qui émane d'un fragment de celle-ci projeté dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique.

Magnésium :

- On commence par préparer un précipité de phosphate de calcium en mélangeant par exemple des solutions de phosphate d'ammonium et de chlorure de calcium. On sèche rapidement ce précipité et on le mélange à de la fine limaille de magnésium. On place le tout dans un creuset et on chauffe. On observe l'apparition de lueurs rouges dans la masse. Il se forme du phosphure de magnésium. Après refroidissement, on remplit le creuset d'eau à l'aide d'une pissette. On observe l'apparition de bulles et l'odeur d'ail caractéristique du phosphure d'hydrogène.

- On prend un peu d'oxyde de chrome vert Cr_2O_3 particulièrement insoluble et résistant à tous les acides. On le mélange intimement avec de fines rognures de magnésium. On place le tout dans une éprouvette solide qu'on chauffe au bec bunsen. A une certaine température, il se produit une vive incandescence qui illumine toute la matière. On laisse refroidir, on jette le surplus composé d'un peu d'oxyde vert de chrome et d'oxyde de magnésium qui donne avec l'eau un hydroxyde identifiable au Ph et à sa réaction avec un acide. Quant à l'éprouvette, elle contient, accroché à ses parois, du chrome métallique.

- La réduction d'un mélange de magnésium avec de l'oxyde de zinc placé dans une éprouvette en pyrex s'effectue avec incandescence.

- Dans une mini éprouvette d'approximativement 10 cm de long sur 8mm de diamètre, on place un petit fond de CuO et un peu de limaille de Mg. On chauffe en tenant l'éprouvette bien éloignée de soi-même, l'ouverture dirigée vers un endroit sécurisé. Soudain, se produit une forte flamme. L'éprouvette peut s'en trouver partiellement fondue et déformée. On voit, dans le verre, des traces de cuivre rouge bien brillantes.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté (qui sera sacrifiée), on verse parties égales de sable blanc et fin (bien lavé par HCl et séché au préalable) mélangé intimement à du magnésium en poudre ou en rognures aussi minces que possible. On chauffe fortement. Il se produit une incandescence et la matière, dans le tube, devient noire. A l'aide d'une baguette en verre, on détache ce qui est possible de la paroi en verre et on verse dans un cristallisoir où l'on a mis de l'eau acidulée par HCl. Aussitôt, l'eau se met à mousser et l'on entend de petit éclatements secs rappelant ceux que peut faire le sodium qui brûle à la surface de l'eau. Au départ, il s'est formé un siliciure de magnésium qui, au contact de l'eau acidulée, réagit vivement pour former du chlorure de magnésium et du silane SiH_4 appelé également hydrogène silicié. Ce silane, impur, est spontanément inflammable. Si, au lieu de sable, on utilise de la poudre de diatomée (Kieselguhr) ou du silicagel, les réactions décrites ici sont nettement plus vives et il importe alors de prendre de solides précautions. Dans la première partie de l'expérience une grande flamme peut apparaître et une partie de la substance peut être projetée de l'éprouvette. Des flammes peuvent également surgir du cristallisoir lors de la seconde partie de l'expérience.

Aluminium :

- Dans une coupelle en porcelaine, on fait chauffer, à l'aide d'une flamme bien chaude, un mélange intime de poudre d'aluminium et de noir animal ou de charbon de cornue en poudre très fine. La teinte devient légèrement brune. Il s'est formé un nitrure d'aluminium, le métal absorbant à la fois l'oxygène et l'azote de l'air. Une fois refroidie, cette poudre est placée dans un petit ballon contenant une dissolution concentrée de $NaOH$. On voit le mélange mousser abondamment et un papier réactif humide montre le dégagement d'ammoniac. Le réactif de Nessler réagit également..

- Dans un petit creuset, on fait chauffer un mélange intime de poudre d'aluminium et de phosphore rouge. Ce mélange finit par s'enflammer en produisant d'abondantes fumées blanches. Solide, ce phosphure d'aluminium réagit faiblement avec l'eau pour former de petites bulles de phosphure d'hydrogène.

- Dans un creuset en porcelaine muni de son couvercle, on fait chauffer au rouge un mélange intime de fleur de soufre et de poudre d'aluminium. On laisse refroidir. La substance obtenue est grise. On noie celle-ci dans l'eau. L'ensemble se met à mousser en répandant une odeur d'oeuf pourri et il reste de l'hydroxyde bien basique. Le sulfure d'aluminium ne se conserve donc pas dans l'air humide.

Mercure :

- Dans un creuset, on fait fondre du soufre puis on y laisse tomber un peu de mercure. La couleur passe du rouge au noir et il se forme un sulfure de mercure. Ce dernier, chauffé dans une éprouvette, laisse un miroir de mercure, l'excès de soufre se dégageant.

Soufre :

- Dans un petit ballon à col court qu'on réservera par la suite à d'autres expériences avec du soufre fondu, on fait fondre du soufre et, quand il est liquide, on le verse rapidement dans de l'eau froide. On obtient ainsi un filament de soufre qui restera un moment élastique. Cette variété de soufre est appelée "soufre mou."

- Dans un creuset en porcelaine, on fait fondre du nitrate de potassium. Lorsqu'il est fondu, on y fait tomber un peu de soufre, si possible sous forme d'une petite boule. Le soufre brûle aussitôt avec une flamme blanche très brillante, un peu comme l'éclair du magnésium. On dissout ensuite dans H_2O et on constate par $BaCl_2$ qu'il s'est formé du sulfate.

- Dans une éprouvette, on place un mélange de soufre en fleur et de nitrate de potassium. On chauffe lentement. Des fumées blanches commencent à s'échapper et vont barboter dans un tube où l'on a mis de l'eau. On veille à ce que le tube à dégagement soit large car bientôt la réaction devient très vive et le dégagement gazeux très important. Un tube trop étroit risquerait de faire exploser l'éprouvette. L'éprouvette reste longtemps éclairée par une forte lumière blanche (voir illustration 64), puis la réaction s'arrête. A l'aide d'une solution de chlorure de baryum, on constate que SO_3 a réagit avec l'eau pour former H_2SO_4.

- Dans une éprouvette, on place un mélange intime de fleur de soufre et de chlorate de potassium dont le volume total ne devra pas dépasser 1 cm³. Au moyen d'un pied et d'une pince, on fixe l'éprouvette en position inclinée et on chauffe le fond de celle-ci. Très vite il se produit une flamme aussi forte que l'éclair de magnésium. Lorsque l'éprouvette est refroidie, on ajoute de l'eau, on agite, on décante ou on filtre, puis on teste une partie au chlorure de baryum et l'autre partie au nitrate d'argent. Dans le premier cas on obtient un précipité blanc et, dans le second, un précipité qui devient rapidement brun/noir.


Illustration 64

- Dans un creuset en porcelaine, on fait fondre du chlorate de potassium en petite quantité auquel on a ajouté du MnO_2. La fusion se produit assez rapidement. On y laisse alors tomber un petit morceau de soufre. Il brûle avec une flamme violacée due au potassium.

- Dans une éprouvette, on fait chauffer de la paraffine et du soufre en fleur. Dans un premier temps on obtient deux liquide séparés, l'un transparent qui surnage et l'autre, jaune, au fond. Puis le liquide jaune devient plus foncé et, enfin, noir, tandis qu'une odeur de H_2S se répand. L'éprouvette est perdue.

- Dans une éprouvette, on place un mélange intime de soufre en fleur et de dioxyde de manganèse. On le chauffe et on recueille le gaz qui s'échappe dans un verre à pied contenant une solution de permanganate de potassium. Cette dernière se décolore rapidement par suite du dégagement de SO_2. Dans l'éprouvette, il reste du sulfure de manganèse qui, au contact de HCl, donne l'odeur caractéristique de H_2S.

- Dans une éprouvette pas trop longue ou un creuset, on fait chauffer un mélange intime de fleur de soufre et de carbonate de potassium. Lorsque l'effervescence cesse, on constate qu'il reste un solide rouge que les anciens ont appelé "foie de soufre." Il s'agit en fait de sulfure de potassium qui, à l'air libre, devient jaune et déliquescent. Il dégage du H_2S si l'on fait tomber dessus quelques gouttes de HCl.

- Dans une éprouvette ordinaire, on met 1 cm³ de soufre en fleur et on ajoute une quantité un peu moindre de CrO_3. On chauffe. Le soufre fond, puis des étincelles apparaissent bientôt dans l'éprouvette. Enfin, la combinaison se fait avec une vive lumière blanche et l'éprouvette se trouve recouverte d'une pellicule d'oxyde de chrome vert. Dans le fond de l'éprouvette, on trouve du sulfure de chrome noir qui peut réagir avec HCl. L'éprouvette est généralement perdue.

Phosphore :

- Dans une petite coupelle en porcelaine, on fait fondre un peu de nitrate d'ammonium puis on y jette un petit fragment de phosphore. Il se produit une lumière vive et il y a formation d'acide phosphorique.

- Dans une coupelle en porcelaine, on fait chauffer de petits fragments ou de la poudre de chaux vive. Lorsque la substance est rouge, on projette dessus, avec précaution, du phosphore jaune ou du phosphore rouge (le jaune donne généralement un meilleur résultat). On observe une flamme et de forte fumées blanches (ne pas les respirer !). Lorsque la coupelle est refroidie, on a soin de noyer la substance

sous une faible couche d'eau. On observe alors le dégagement de bulles qui, en crevant à l'air libre, forment de petits nuages blancs. Elles sont causées par du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable à l'air. L'expérience marche moins bien avec un mélange de phosphore rouge et de chaux éteinte qu'on fait chauffer. Dans ce cas, il se produit moins de phosphure, le phosphore s'échappant déjà en grande partie avant que la chaux soit portée à une température suffisante.

- Dans un petit creuset, on fait fondre du plomb. On y laisse tomber un petit morceau de phosphore. Il y a formation du phosphure de plomb.

- Dans un tube de silice, on place du phosphore rouge et, tout à côté, du magnésium. On fait passer du CO_2 dans le tube et, quand ce dernier en est rempli, on continue tout en chauffant le tube à 700°. A l'extrémité de ce dernier apparaît alors une flamme et beaucoup de fumée. Il y a formation d'un phosphure de magnésium.

- Dans un petit creuset, on réalise un mélange intime de 3 parts de soufre en fleur pour 4 parts de phosphore rouge. On chauffe. Le mélange s'enflamme et il se produit d'abondantes fumées blanches. Une fois éteint, on laisse refroidir. Ce solide, constitué de sesquioxyde de phosphore P_4S_3 est stable et se dissout dans le sulfure de carbone (nettoyage du creuset).

Autres :

- Dans un creuset, on fait chauffer un peu de bismuth. Lorsqu'il est devenu liquide, on verse un peu de soufre. Immédiatement l'ensemble se transforme en sulfure de bismuth qu'on peut ensuite faire réagir avec HCl pour produire H_2S.

- On prépare d'abord un amalgame de mercure-étain en faisant chauffer 6 parts de Hg pour 12 d'étain. Quand cet amalgame est refroidi, on le fragmente en morceaux qu'on mélange intimement avec 6 parts de soufre et 6 parts de chlorure d'ammonium. On fait chauffer le tout jusqu'à ce que les abondantes fumées bleues toxiques cessent, si possible en mélangeant de temps en temps à l'aide d'une baguette en verre (faire cette expérience à l'air libre et contre vent). On obtient ainsi l'or mussif, soit S_2Sn (sulfure stannique). On a souvent dit que des alchimistes avaient jadis abusé de la crédulité d'un bon nombre de personnes en réalisant cette expérience devant elles pour prouver en apparence leur savoir-faire. J'émets des doutes à ce sujet car il faut quand même pas mal d'imagination pour confondre l'or mussif, jaune terne, avec de l'or véritable ! Plus que probablement les alchimistes étaient prestidigitateurs ou utilisaient des creusets à double fond.

15.2. SELS MINERAUX DIVERS

Avec des sels de sodium, potassium, ammonium et calcium :

- Dans un creuset, on fond 1 part de KI puis on y ajoute 1 part de chlorate de K. Cela devient spongieux. On dissout ensuite dans l'eau chaude et on obtient ainsi de l'iodate de K qui peut devenir jaunâtre si exposé à la lumière. Si on y ajoute une solution de H_2SO_3, on libère la totalité d'I_2.

- Dans une grande éprouvette raccordée par un tube à un verre à pied dans lequel on a mis de l'eau de baryte, on met du bicarbonate de soude et on chauffe. L'eau de baryte se trouble rapidement. Le bicarbonate s'est en effet transformé en carbonate. Si on continue à chauffer, il y a un second dégagement de CO_2, mais accompagné cette fois d'eau. La transformation évolue désormais vers l'oxyde.

- Dans un creuset, on fait fondre progressivement du nitrate de potassium. Dès qu'il est fondu, on saupoudre de C en poudre. Flammes et fumée surgissent. Même expérience, mais cette fois on laisse tomber un morceau de soufre. Il s'enflamme au milieu de vapeurs importantes.

- Dans un creuset de porcelaine, on chauffe, à l'abri de l'air, du ferrocyanure de K. Il fond et devient noir. Continuer un bon moment à chauffer. Les constituants se séparent. N_2 s'échappe, C et Fe forment la partie noire. Il reste du cyanure de K qu'on peut récupérer en le faisant dissoudre dans l'eau. On le teste au moyen de l'acide picrique qui devient rapidement rouge. Attention : le creuset est perdu. Certains auteurs recommandent de faire cette expérience en mélangeant 8 parts de ferrocyanure à 3 parts de carbonate de potassium, mais le résultat tel qu'exposé ici n'est pas différent.

- Dans un mini tube à essai (qui sera sacrifié) on chauffe un mélange d'oxyde de cuivre noir avec du cyanure de sodium. Très vite, il y a comme une ébullition et la masse grise du départ forme sur le tube un tapissage rouge brique. Il s'est formé du cyanate de sodium et du cuivre, ce qui peut être aisément vérifié en versant dans le tube quelques gouttes d'acide nitrique qui produiront des vapeurs rutilantes et une solution verte.

- Dans un creuset, on chauffe au rouge pendant cinq bonnes minutes un mélange intime de deux parts de sulfate de potassium avec 1 part de noir animal ou de charbon de bois réduit très fin. Les blocs noirs que l'on retirera sont composés de sulfure de potassium aisément identifiable par le gaz qu'ils dégagent lorsqu'ils sont placés dans HCl.

- Dans un creuset en porcelaine, on fait chauffer du cyanure de sodium ou de potassium jusqu'à ce qu'il fonde. Lorsque le liquide est bien clair, on y verse de l'oxyde plomb en remuant avec une baguette de verre pendant moins d'une minute. Enfin, on fait s'écouler le liquide chaud sur une brique réfractaire en un long ruban. On obtient ainsi un culot de plomb bien brillant qu'il suffira de plonger dans l'eau pour le débarrasser du sel qui l'entoure. La même expérience peut être réalisée avec des oxydes d'antimoine ou d'étain.

- Dans une longue éprouvette, on place un mélange intime de carbonate de calcium et de chlorure d'ammonium. On fait chauffer. Il se dégage de la vapeur d'eau ammoniacale (reconnaissable à son odeur) ainsi qu'un carbonate d'ammonium qui vient se condenser dans la partie froide de l'éprouvette.

- Dans une éprouvette ordinaire, on place une quantité comme un pois de nitrate de sodium qu'on mélange avec une quantité identique d'acétate de sodium. On chauffe sur une flamme pas trop forte. L'ensemble commence par se liquéfier, puis à une température assez élevée, il y a explosion et un nuage blanc est brusquement propulsé hors de l'éprouvette (voir illustration 65).


Illustration 65

- Dans un creuset, placer 1 part de chlorure d'ammonium avec 4 parts de litharge et chauffer au rouge. Au refroidissement, on découvre une substance jaune qui est l'ancien jaune de cassel des peintres. C'est un mélange, en proportions variables, d'oxyde et de chlorure de Pb.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté, on chauffe une part de chlorure d'ammonium avec une part d'oxyde de cuivre II noir. Lorsqu'il commence à s'échapper des fumées, on constate à l'odeur et à l'aide d'un papier réactif mouillé qu'il s'agit de NH3. Dès que le contenu de l'éprouvette devient noir, on laisse refroidir puis on verse 5 cm d'eau distillée. Cette dernière se colore en bleu parce qu'il s'est formé du chlorure de cuivre. Le même type d'expérience peut se faire avec d'autres oxydes comme le plomb ou le zinc ; mais le résultat est moins démonstratif puisque les chlorures de ces métaux sont incolores.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté on fait chauffer quelques fragments de chaux dite vive (souvent, la chaux vive du commerce a déjà absorbé un peu d'eau) afin de s'assurer que toute l'eau contenue dans celle-ci soit bien éliminée et que l'on se trouve bien en présence de CaO. On verse ensuite ces fragments dans une capsule en verre ou en porcelaine et on laisse tomber, dessus, quelques gouttes d'eau. Un sifflement se fait entendre et les fragments gonflent légèrement en se craquelant. Si on ajoute encore de l'eau, l'émiettement des morceaux s'accentue. On dit que la chaux se délite et on parle donc parfois de chaux délitée en lieu et place de chaux éteinte (hydroxyde de calcium). On peut, en faisant chauffer du marbre ($CaCO_3$) à l'aide d'un puissant bec mecker, faire en sorte que la pierre se transforme en CaO, mais l'opération est difficile. Ces deux opérations illustrent assez bien le principe de l'industrie de la chaux.

Avec des sels de magnésium :

- Dans un creuset en porcelaine, on chauffe $MgCl_2$ hydraté. Il devient d'abord liquide, puis, peu à peu, la masse gonfle et devient blanche, solide et très légère. Il y a d'abord un dégagement de HCl puis la matière se transforme en $Mg(OH)_2$ et, enfin, MgO. On peut constater le dégagement de HCl en faisant chauffer la substance dans un tube en verre et en y faisant passer de l'air. A l'extrémité du tube un tournesol humide devient rouge. Ne pas prolonger l'expérience car il y a risque d'abîmer le tube. Si on

verse un peu d'eau sur MgO on obtient aussitôt $Mg(OH)_2$ très alcalin.

- Dans une éprouvette en pyrex, on chauffe à 300° du carbonate de magnésium. Le gaz qui se dégage réagit avec l'eau de chaux car il s'agit de CO_2. Il reste du MgO

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange solide de chlorure de magnésium et de dioxyde de manganèse. On observe un dégagement de chlore.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange solide de permanganate de potassium et de chlorure de magnésium. On observe un dégagement de chlore.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange solide de sulfate de magnésium, chlorure de sodium et dioxyde de manganèse. On observe un dégagement de chlore.

Avec des sels de manganèse :

- Chauffer du permanganate dans une éprouvette. Il se dégage de l'O_2 et il reste un résidu d'un mélange de manganate et d'oxyde de manganèse. On dilue dans l'eau et on filtre. La coloration verte du manganate apparaît.

- Dans un creuset en porcelaine, chauffer au rouge du NH_4Cl et du MnO_2 préalablement bien mélangés ensemble. NH_3 et H_2O s'échappent et peuvent être aisément mis en évidence. Lorsque cela a cessé ou diminué fortement, laisser refroidir puis diluer et filtrer. On observe, par réaction avec NaOH, que du chlorure de manganèse s'est formé.

- Dans un creuset de porcelaine, on chauffe 2 parts de $MgCl_2$ et 1 part de MnO_2. On sent un dégagement de chlore et il se forme du chlorure de manganèse décelable, en solution, par les précipités qu'il forme avec NaOH ou ferrocyanure.

- Dans une éprouvette, on place un mélange intime d'acide oxalique et de dioxyde de manganèse. On chauffe et on recueille le gaz qui s'échappe dans de l'eau de chaux. Celle-ci se trouble rapidement par suite du dégagement de CO_2. Dans l'éprouvette, il s'est formé de l'eau et un oxalate de manganèse.

- Dans un creuset, on chauffe une part de MnO_2 avec deux parts de nitrate de potassium. Après refroidissement, on dilue dans l'eau. On obtient un liquide vert qui est une solution de manganate de potassium. Exposée à l'air, cette solution vire au rose puis au violet en formant du permanganate de potassium.

Avec des sels de chrome :

- L'expérience suivante est un peu particulière car elle ne nécessite pas un chauffage extérieur. On place un petit tas de bichromate de potassium dans un creuset de porcelaine et on le mouille complètement d'alcool qu'on enflamme. Il se produit de l'oxyde de chrome.

- Dans une éprouvette, on met 1 cm³ de chlorure de fer III en poudre mélangé à un peu d'anhydride chromique (oxyde de chrome VI). On chauffe. Très vite la totalité de la masse devient liquide et prend une couleur rouge sang. Un papier indicateur glissé au sommet de l'éprouvette, là où il y a une légère buée, montre un assez fort degré d'acidité. Il s'est formé, entre autres choses, du chlorure de chromyle rouge sang et de l'acide chlorhydrique.

- Dans un creuset, on chauffe 100 gr d'acide borique et 33 gr de bichromate de potassium. L'ensemble fond et forme peu à peu une sorte de pâte rouge vitreuse dans laquelle, lorsqu'on mélange avec un agitateur en verre, s'étirent des "fils". On laisse refroidir et on mélange avec de l'eau. Le chromate de potassium jaune orange se dissout et il reste un hydroxyde de chrome vert insoluble appelé en peinture le vert Guignet.

- Dans un creuset, on fait chauffer du bichromate de potassium solide avec de la fleur de soufre. Lorsque l'ensemble se liquéfie, on agite avec une baguette en verre. De petites étincelles se produisent. Après refroidissement, si l'on ajoute de l'eau, on reconnaît la couleur jaune caractéristique d'un chromate.

- Faire fondre dans une éprouvette, avec précaution (lentement), +/- 1cm3 de chlorate de potassium puis y laisser tomber du sesquioxyde de chrome vert. Aussitôt, il se forme un chromate jaune de potassium qui, versé dans une solution d'acétate de plomb, donnera un précipité jaune citron caractéristique. La réaction semble pouvoir être améliorée en mélangeant le sesquioxyde et le chlorate de potassium à de la potasse caustique.

- Dans un creuset en terre cuite, on fait fondre au bec mecker un mélange de NaOH solide avec de l'oxyde vert de chrome. L'hydroxyde commence par se liquéfier, ce qui donne un liquide vert foncé. Puis, en agitant avec une baguette de verre, on parvient à ramasser l'ensemble en une masse solide gardant la même couleur. On continue à chauffer jusqu'au rouge. Peu à peu, la couleur change et devient olivâtre tandis que la substance redevient pâteuse. On laisse refroidir, on dilue dans l'eau distillée et on laisse décanter 24h afin d'obtenir un liquide d'un beau jaune. La réaction avec l'acétate de plomb donnant un précipité jaune indique que le liquide est formé en grande partie de chromate de potassium.

- Dans un creuset, on chauffe au rouge de l'oxyde de chrome vert avec du carbonate de sodium et du nitrate de sodium. Quand l'ensemble est devenu liquide, on chauffe encore un peu puis on laisse refroidir. Enfin, on dilue dans l'eau et on laisse décanter. La solution jaune qui surnage contient du chromate de potassium reconnaissable au précipité jaune qu'elle donne avec une solution d'acétate de plomb.

Avec des sels d'arsenic :

- Dans une longue éprouvette, on fait chauffer un peu d'orpiment (minerais de sulfure d'arsenic). Le soufre se dégage et va se condenser dans la partie haute de l'éprouvette tandis qu'il se forme un globule d'arsenic pur qu'il sera facile de détacher dès que l'éprouvette sera refroidie. C'est un moyen aisé de préparer l'arsenic métallique. Ce véritable arsenic ne peut évidemment être confondu avec le poison en poudre que de nombreux romanciers nomment ainsi.

- Dans une longue éprouvette, on chauffe un mélange intime de charbon de bois finement pulvérisé et d'anhydride arsénieux. On observe, un peu plus haut que là où on a chauffé, la formation d'un anneau faisant miroir sur les parois de l'éprouvette. Il s'agit d'arsenic pur. L'anhydride arsenieux peut être remplacé par divers sels d'arsenic.

Avec des sels d'autres métaux :

- On mélange intimement de l'amidon et du CuO qui ont été au préalable broyés au pilon. On chauffe. Il se dégage du CO_2 et un anneau de cuivre rouge se forme dans l'éprouvette.

- On mélange intimement 30gr de litharge avec 4 ou 5 gr de charbon finement pulvérisé et on chauffe au rouge dans un creuset couvert. Il se forme du plomb métallique tandis que s'échappent CO et CO_2.

- Dans un creuset, on chauffe au rouge pendant dix minutes un mélange d'un peu d'oxyde de zinc avec 4 fois son poids de carbone pulvérulent. On obtient de petits globules de zinc.

- Dans un creuset, on place une petite quantité de chlorure de cobalt, la même quantité de soufre en fleur et le double de sucre en poudre. Bien mélanger les trois constituants puis chauffer. L'ensemble se met à fondre, vire au noir et se met à gonfler très fort. A la fin, il ne reste qu'un solide très léger comme une grosse meringue. Le creuset est généralement perdu.

- On verse une solution de NaOH dans une solution de chlorure de mercure II. Il se forme aussitôt un beau précipité jaune qu'on laisse décanter et qu'on sèche. On a ainsi de l'oxyde de mercure II. Si on le chauffe, il devient de plus en plus rouge jusqu'à atteindre une couleur brique. Chauffé davantage encore, dans une éprouvette, il libère de l'oxygène qui a la propriété de rallumer un bout de bois n'ayant plus qu'un point rouge. Mélangé avec du soufre, puis chauffé dans une capsule en porcelaine, il donne un sulfure qui se décompose complètement par la chaleur en donnant des vapeur de mercure et du dioxyde de soufre. C'est une expérience qu'il faut impérativement réaliser au grand air. Mélangé avec de l'ammoniaque, le précipité jaune donne un complexe blanc jaunâtre qui se solubilise dans HNO_3.

- Faire passer un courant de H_2S sur un creuset chauffé, ouvert à l'air libre, et contenant un mélange d'hydroxyde de Baryum + NaOH. Une incandescence se produit.

- Dans un creuset, on place quelques morceaux de pierre d'alun. A mesure qu'on chauffe, le corps translucide devient blanc opaque en augmentant en volume au point, bien souvent, de sortir du creuset.

- Dans une éprouvette en verre borosilicaté, on chauffe parts égales d'acide borique et de pentoxyde de vanadium. D'abord il y a dégagement de vapeur d'eau puis, peu à peu, les deux substances se liquéfient puis commencent à se boursoufler en une sorte de magma rouge. Cesser de chauffer avant que la teinte devienne noire. On laisse refroidir, on ajoute un peu d'eau et on agite. On obtient ainsi un liquide opaque d'une couleur jaune ou verdâtre qui même placé en centrifugeuse pendant une à deux minutes reste opaque tant les particules qui le constituent sont minuscules. Après repos de plusieurs heures, la décantation s'effectue néanmoins.

15.3. SUBSTANCES ORGANIQUES DIVERSES

- Une éprouvette (qui sera sacrifiée) est disposée horizontalement ou très faiblement inclinée, puis remplie de petits bouts de bois. Par un bouchon en liège et un court tube en verre, on relie cette éprouvette à un petit ballon placé dans un mélange réfrigérant (glace + $CaCl_2$). Le ballon comporte un tube de dégagement se terminant par un bec effilé. On chauffe l'éprouvette. Du goudron, des gaz et autres substances se dégagent. Elles seront recueillies dans le petit ballon tandis que le gaz pourra être enflammé à sa sortie du bec effilé. La même expérience peut être réalisée avec une houille grasse qui donnera généralement encore plus de gaz. Le petit ballon peut être aisément nettoyé à l'éther. Le nettoyage de l'éprouvette n'est pas rentable.

- Dans une éprouvette assez large fixée verticalement à un pied, on verse un mélange de 2/3 de chlorate de potassium avec 1/3 de MnO_2 et on chauffe au bunsen portatif jusqu'à liquéfaction et apparition de bulles d'oxygène. On retire prestement le bunsen et on laisse tomber dans l'éprouvette un morceau de sucre de +/- 2 cm^3. Une grande flamme apparaît ainsi que d'abondantes fumées. La chaleur dégagée est intense.

- Dans une éprouvette de 3 cm de diamètre qui sera sacrifiée, on place un mélange de 9 gr de chaux vive réduite en poudre, 6 gr de KOH (ou NaOH) réduit en poudre et 6 gr d'acétate de sodium en poudre. L'éprouvette est fermée d'un bouchon laissant passer un tube effilé. On chauffe la masse jusqu'à ce qu'une bonne partie fonde et réagisse avec le reste. Enfin, on enflamme le gaz CH_4 qui s'échappe. Le KOH ronge l'éprouvette et c'est la raison pour laquelle elle est sacrifiée. L'expérience peut se faire sans la chaux vive qui n'est là que pour atténuer le rôle du KOH sur le verre.

- Dans une éprouvette de type classique fermée par un bouchon traversé par un petit tube en verre effilé à son sommet, on chauffe du formiate de sodium. Lorsque ce dernier se liquéfie, on déplace l'éprouvette de manière à mettre l'extrémité du tube en verre dans la flamme. Il y a inflammation. Si on continue à chauffer, la flamme change d'aspect. C'est parce qu'au début il s'est dégagé de l'hydrogène puis, ensuite, du CO. Il ne faut donc pas présenter l'éprouvette trop vite à la flamme de peur qu'elle éclate à cause du mélange détonant hydrogène + air.

- Dans un creuset, on verse successivement une petite cuillerée de phénol, une autre de potasse caustique et, enfin, une troisième de chaux éteinte. On chauffe en agitant avec un agitateur en verre. Il y a une première liquéfaction partielle, suivie d'un durcissement, suivi lui-même d'une nouvelle liquéfaction, totale cette fois. Enfin, ce liquide passe peu à peu du jaune au vert puis au rouge violacé. Il s'est formé de l'acide rosolique. Si l'on continue à chauffer, il y a carbonisation.

- Dans une grande éprouvette, mélanger du glucose et de l'anhydride phosphoreux. Chauffer légèrement. Il y a carbonisation instantanée (à rapprocher de la carbonisation du sucre ou d'un bout de bois plongés dans de l'acide sulfurique concentré).

- Dans une grande éprouvette, on chauffe lentement de l'urée. Celle-ci commence par se liquéfier puis, peu à peu, dégage son ammoniac. Le liquide, d'abord pâteux puis très liquide et transparent, va subitement devenir laiteux puis blanc, comme un lait de chaux. On continue à chauffer jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une substance solide. On note, au bout de l'éprouvette, qu'il s'est reformé de l'urée, par combinaison de l'ammoniac et d'un peu d'acide cyanique. On laisse refroidir, puis on verse peu à peu H_2SO_4 concentré. A l'aide d'une baguette en verre, on concasse le solide blanc dans l'acide puis on ajoute quelques gouttes de HNO_3 et on verse le tout dans de l'eau froide. Alors se dépose l'acide cyanurique. Il est plus facile de le préparer en faisant passer un courant de Cl_2 sur de l'urée maintenue en fusion dans

une large éprouvette ou un tube à boule.

- Dans une grosse éprouvette, on chauffe un mélange d'urée et de chaux sodée. On fait arriver le dégagement gazeux face à une languette de mesure de Ph humidifiée et juste au-dessus d'un petit flacon contenant HCl. La réaction basique ainsi que les fumées blanches de chlorure d'ammonium indiquent qu'il se dégage du NH_3.

- Dans une éprouvette, on chauffe du nitrate d'urée. Vers 140° il se dégage brusquement de l'azote, du CO_2 et du NO. Si l'on continue à chauffer, il y a encore divers dégagements gazeux : NO, CO_2 et NH_3.

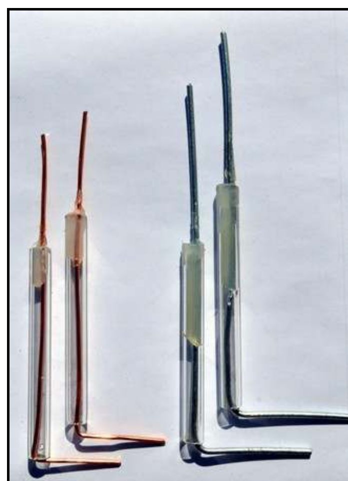
- Dans une grande éprouvette, chauffer un mélange d'acide citrique en cristaux et de MnO_2. On fait passer les vapeurs qui se dégagent dans un tube refroidi puis dans un flacon contenant de l'eau de baryte. L'eau de baryte se colore rapidement en blanc. Quant au liquide récupéré dans le tube refroidi, c'est de l'acide acétique. D'autres substance se dégagent également car il y a une odeur de bois brûlé. Dans l'éprouvette, il y a deux acides pyrogénés : l'acide citraconique et l'acide itaconique.

- Dans une éprouvette, on chauffe un mélange de bicarbonate de sodium et d'aspirine. Fortes vapeurs blanches et noircissement du solide.

16. ELECTROLYSES

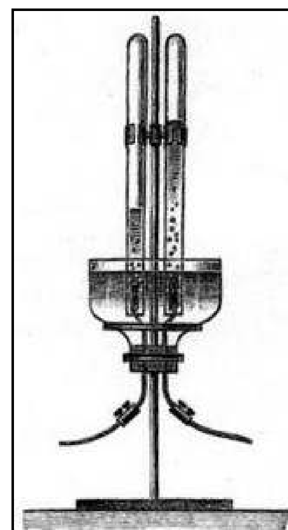
Les électrolyses, diront certains, sont parmi les expériences les plus simples à réaliser car elles demandent peu de matériel. C'est à la fois vrai et faux. En effet, les électrodes professionnelles coûtent horriblement cher et ne peuvent être achetées que dans le commerce spécialisé. Il y a néanmoins diverses possibilités de bricoler un matériel bon marché et très efficace.

A chaque fois qu'il s'agit simplement de constater un dépôt métallique ou un changement de coloration, le plus simple est de travailler dans un bécher ou, mieux, un tube en U. Dans ce cas, on peut se contenter de faire plonger dans le bécher ou dans chacune des deux branches du tube des fils ou des feuilles métalliques attachés directement à des pinces crocodiles reliées au générateur électrique. En revanche, s'il faut constater la production d'un ou de plusieurs gaz et reconnaître ce ou ces gaz, le problème se complique nettement. Le mieux, dans ce cas, est de bricoler un voltamètre. Cela peut se faire au moyen de deux tubes en verre creux maintenus verticaux et parallèles entre eux à l'aide de pinces fixées à un statif bien solide. Au sommet des tubes, on placera un bouchon percé d'un seul trou où l'on enfoncera un tube à robinet dont l'extrémité ne devra pas dépasser la base inférieure du bouchon. A la base des deux tubes, on placera un bouchon à deux trous. L'électrode sera glissée dans le premier des trous et un tube de jonction en verre courbé à 90° sera glissé dans le second. Les deux tubes de jonction seront ensuite reliés entre eux par un tube en T dont la branche verticale sera prolongée par un long tuyau souple se terminant par une ampoule qu'on fixera à un niveau supérieur à celui des robinets. Les deux tubes principaux seront remplis de la solution via l'ampoule/entonnoir tout en maintenant les robinet en position ouverte. On ne fermera ces derniers que lorsque les tubes seront complètement remplis.


Illustration 66

Il n'est pas bien compliqué de faire des électrodes destinées au voltamètre bricolé décrit ci-dessus. Pour ce faire, on utilisera des tubes en verre creux dans lesquels on fera passer, selon les nécessités, un fil d'acier, de cuivre, ou d'un autre métal. Le creux du tube sera ensuite bouché en y injectant du silicone sanitaire. L'illustration 66 montre deux paires d'électrodes (en acier et en cuivre) ainsi préparées.

Un bon bricoleur peut tout aussi bien préparer un appareil pratique pour des électrolyse en s'inspirant du schémas de l'illustration 67. La bouteille découpée et renversée, goulot vers le bas, peut très bien être constituée d'un flacon en matière


Illustration 67

plastique découpé dans sa partie supérieure et l’étanchéité entre les fils électriques et les trous dans le bouchon peut être réalisée grâce à du silicone. Quant au pied, c’est une variante classique des statifs et pinces utilisés en laboratoire.

Un mot de la source d’alimentation, à présent. Elle pourra être constituée d’une batterie ou d’un appareil fournissant un courant continu réglable tel qu’on en trouve dans les laboratoires d’électronique ou même dans les alimentation bas ampérage de certains appareils électroniques.

Exemple 1 :

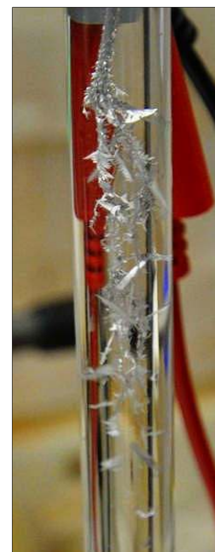
Borne + : un fil de cuivre torsadé
Borne - : une lame d’acier inoxydable.
Liquide : eau dans laquelle on aura mis du bicarbonate de soude.
Au passage du courant électrique, la lame inox se recouvrira de cuivre et, en même temps qu’un fort dégagement de gaz aux deux bornes, on notera que le liquide se teindra en bleu et que du carbonate de cuivre se déposera sur l’électrode de cuivre.

Exemple 2 :

Même dispositif, mais l’eau bicarbonatée est remplacée par de l’eau vinaigrée. Résultat : le dégagement gazeux est moins important mais le dépôt de cuivre subsiste. Le fil de cuivre perd complètement son brillant mais reste net.

Exemple 3 :

Deux électrode en fil d’étain sont plongées dans une solution chlorhydrique de chlorure d’étain. Dès que le courant passe, il se forme de fines aiguilles d’étain à une électrode (voir illustration 68) tandis que rien ne se passe en apparence à l’autre électrode. Si on inverse le courant, les fines aiguilles tombent immédiatement là où elles s’étaient accumulées et se forment alors sur l’autre électrode.


Illustration 68

Exemple 4 :

On utilise un tube en U, deux électrodes de cuivre et du sulfate de cuivre acidulé par l’acide sulfurique. L’anode perd de sa substance au profit de la cathode, d’où l’on voit se détacher des particules de cuivre.

On peut ainsi multiplier les exemples "à l’infini", ce qui ne sera pas fait ici. Ces expériences ne présentant pratiquement jamais de danger autre que celui d’électrocution pour les maladroits, chacun est libre d’inventer ses propres manipulations et d’en découvrir ensuite les résultats. Attention cependant, dans certains cas, au dégagement toxique de chlore.

17. TROIS EXPERIENCES DE PHYSIQUE

La chimie et la physique sont deux sciences qui se complètent souvent car les réalisations expérimentales de la première s'appuient souvent sur des notions élémentaires de la seconde (notions de pression, de vase communicants etc.)

Voici, à ce propos, trois expériences qui me semblent incontournables...

- On prend un tube fin de +/- 80 cm de long et on le remplit de mercure. Ensuite, on le retourne sur une petite cuve à mercure. Le mercure descend dans le tube, jusqu'à une hauteur qui, par rapport à la surface du liquide mercuriel dans la cuve, correspond exactement (en millimètres) à celle de la pression atmosphérique.

- Dans un ballon de 1 L on place +/- 400 ml d'eau qu'on fait bouillir. On cesse de chauffer et on attend que l'ébullition se calme puis on ferme le ballon par un bouchon en caoutchouc et on le retourne rapidement à l'envers. La surface de l'eau devient alors parfaitement calme. On place le ballon sous un peu d'eau froide. Aussitôt, l'ébullition reprend un moment puis cesse à nouveau. On fait à nouveau couler de l'eau froide et, à nouveau, l'ébullition reprend. Et ainsi de suite, un bon nombre de fois. Il s'agit là d'un moyen simple de montrer que la température d'ébullition est en rapport avec la pression atmosphérique.

- Un autre moyen de démontrer la même chose peut s'effectuer grâce à un dessicateur. On place dans celui-ci un bécher contenant un peu d'eau, puis on ferme au moyen du couvercle muni d'une sortie à robinet. On branche cette sortie à une pompe à vide et on met celle-ci en marche. Très vite, on voit des bulles s'élever de l'eau puis cette dernière se met à bouillir. On peut alors fermer le robinet, le vide opéré dans le dessicateur suffisant à laisser se poursuivre l'ébullition de l'eau. Dans le cas où on ne possède pas une pompe à vide assez puissante, on peut chauffer légèrement l'eau avant de la placer dans le dessicateur en veillant à ce que sa température ne se rapproche pas trop des 100°, ce qui rend l'expérience plus démonstrative. En remplaçant le bécher d'eau par une sonnerie, on peut démontrer de la même façon que le son ne se propage pas dans le vide.

18. NETTOYAGE DE LA VERRERIE

Le nettoyage de la verrerie de chimie est la tâche la moins agréable que doit effectuer le chimiste professionnel ou amateur. Si, dans un laboratoire d'analyses spécialisé, il est indispensable d'utiliser une verrerie qui, au final, a été rincée à l'eau distillée, cela n'est en aucun cas indispensable pour un laboratoire de lycée ou un laboratoire amateur. Il suffit donc, dans la plupart des cas, d'utiliser un détergeant prévu pour la vaisselle ordinaire et de rincer abondamment puis d'immédiatement faire sécher chaque flacon ou vase tête en bas. Pour le nettoyage, on utilisera des brosses diverses de type "goupillon" ainsi qu'une éponge en mousse synthétique revêtue d'un côté d'une surface non métallique destinée au grattage (ne jamais nettoyer la verrerie avec un tampon en laine d'acier).

Malheureusement, certaines "taches" résistent à un nettoyage au moyen du simple détergent et du goupillon. Voici, à ce sujet, quelques "trucs" utiles...

Pour nettoyer un flacon contenant du soufre attaché aux parois

Y verser une solution de sulfure d'ammonium qui, en se transformant en polysulfure, rendra au flacon sa limpidité première. Selon l'épaisseur de soufre présente, l'action peut être instantanée ou prendre quelques jours. On peut également utiliser de l'aniline chaude, mais c'est un procédé nettement plus coûteux.

Pour nettoyer un verre noirci par des matières charbonneuses

- le chauffer avec MnO_2 en poudre.

Pour nettoyer un flacon ayant contenu longtemps du sulfate de cuivre

- A la longue, la solution de sulfate de cuivre laisse déposer sur les parois du flacon en verre un peu de cuivre qui rend le verre terne et brun-verdâtre. Il suffit, pour récupérer le flacon dans son état originel, de le laver à l'aide d'acide nitrique dilué.

Pour nettoyer un tube en verre auquel s'est attaché de l'oxyde de chrome vert

- L'oxyde de chrome vert qui s'attache aux parois du verre lorsqu'il se forme au cours de certaines combustions est impossible à dissoudre avec les acides. On utilisera donc un mélange de nitrate de sodium et de carbonate de potassium que l'on fera chauffer jusqu'à fusion sur les parties où s'est attaché l'oxyde. Ensuite, après refroidissement, le chromate jaune formé devrait partir à l'aide d'un simple lavage à l'eau.

Fragments de phosphore attachés aux parois en verre d’un flacon

Il arrive qu’au cours d’expériences avec du phosphore enflammé, des “taches” d’un jaune orange maculent les parois en verre du flacon. On peut les enlever au moyen d’acide nitrique dilué.

Taches de permanganate de potassium

Le plus minuscule grain de permanganate peut tacher la paillasse ou l’évier pour peu que ces derniers soient humides. Ces taches peuvent être nettoyées aisément à l’eau oxygénée ou au bisulfite de sodium.

Pour récupérer un bijou en or taché par le mercure

- Il arrive, lors d’expériences avec le mercure, qu’une gouttelette de mercure touche une bague ou un bracelet en or que l’expérimentateur avait oublié de retirer. On a souvent dit que le bijou s’en trouvait irrémédiablement altéré. Pas du tout ! Il suffit de le placer dans l’acide nitrique étendu pendant quelques heures et de le polir ensuite avec une peau de chamois.

Taches diverses

- Beaucoup de taches diverses occasionnées par des expériences de chimie minérale peuvent s’enlever au moyen d’acide chlorhydrique ou nitrique, voire les deux mélangés pour former une eau régale. C’est, généralement, la première méthode à essayer. Un autre moyen assez efficace est l’utilisation du mélange sulfochromique dont la composition a été donnée précédemment. L’eau oxygénée peut également être essayée, mais toujours avec prudence. D’autres taches, de produits organiques, peuvent s’enlever grâce à des solvants divers. Le mieux est de commencer par les moins coûteux ou les moins purs (qu’on peut acheter dans les magasins de bricolage) : acétate d’éthyle, acétone, dissolvants pour peintures, éther, chloroforme... Divers alcools sont également efficaces dans certains cas.

19. TABLEAU DE PRES DE 120 EXPERIENCES ANALYTIQUES

Aujourd'hui, les laboratoires professionnels sont équipés de réactifs spécifiques complexes et de machines qui permettent d'identifier rapidement certaines substances ou même chacun des composants de mélanges de diverses substances. Il n'en a cependant pas toujours été ainsi. Jadis, les analyses chimiques recouraient à de nombreuses manipulations dont il est intéressant de connaître les principes de base.

Afin d'identifier des sels minéraux, par exemple, les chimistes les faisaient réagir en solution avec des réactifs susceptibles de provoquer des précipités ou des changements de coloration du liquide. La seule apparence des précipités et leurs couleurs permettaient, par recoupements successifs, de déterminer certains de leurs composants.

A la page suivante, le lecteur trouvera un tableau résumant succinctement les différents types de précipités ou de changements de coloration qu'on peut obtenir en faisant réagir à froid des solutions de réactifs simples sur diverses solutions salines. Il y a rien que là près de 120 expériences différentes à réaliser aisément à l'aide de produits assez courants. Le chimiste amateur y trouvera de quoi satisfaire son enthousiasme, tandis que le pédagogue verra là l'occasion de réaliser une belle leçon à laquelle il pourra convier différents groupes d'élèves expérimentateurs.

Au préalable, il faut néanmoins préciser diverses choses...

L'apparence des précipités et leur coloration varie souvent en fonction des concentrations des solutions utilisées mais aussi du PH de ces solutions. Les chimistes recommandent donc souvent d'effectuer certaines de ces expériences en milieux acidulés ou alcalinisés afin qu'elles produisent des effets plus prononcés. C'est une précaution dont on peut cependant se passer la plupart du temps à un niveau basique. Il faut cependant tenir compte de quelques particularités incontournables. Par exemple, le chlorure d'étain ne peut être mis en solution que dans de l'eau acidulée par HCl et, en conséquence, la réaction avec un carbonate alcalin produit surtout du CO_2 au départ. Dans ce cas, il faut donc travailler avec une solution très concentrée de carbonate, voire même à l'aide du sel non dilué mélangé directement dans la solution de chlorure d'étain.

D'autre part, certains sels à l'état neutre ne sont pas toujours aisés à obtenir ou à diluer dans l'eau. On peut alors user de subterfuges pratiques. Par exemple, pour obtenir un sel d'aluminium, on peut utiliser une solution d'alun dont le composé potassique n'interfère pas dans les réactions proposées ici.

Enfin, il faut tenir compte de la qualité même des réactifs. Par exemple, un sulfure alcalin peut contenir des quantités notables de polysulfures, ce qui peut produire des précipités légèrement différents.

Ci-dessous sont signalés les précipités colorés ou changements de coloration obtenus en mélangeant à froid des solutions de sels métalliques courants avec des réactifs tels qu'une solution de NaOH, d'ammoniaque, de ferrocyanure de potassium, de thiocyanate de sodium, de sulfure de sodium ou d'un carbonate alcalin. Une dernière colonne est prévue pour des réactions diverses ou spécifiques. Les sels peu fréquents ou ne donnant que de rares précipités avec ces réactifs (comme les sels alcalins, par exemple) n'ont pas été repris. Les réactions incertaines ou nulles sont signalées en gris.

	sol. NaOH	sol NH4OH	ferrocyanure de K	thiocyanate (sulfocyanure) de Na	sulfure sodium	carbonate alc.	divers
Aluminium III	blanc soluble dans excès	blanc insoluble dans excès		blanc	blanc	blanc	avec phosphate de sodium : précipité blanc
Argent I	brun clair ou olive		blanc	blanc	noir	blanc cassé	blanc avec HCl ou chlorure alcalin puis devenant mauve à la lumière rouge pourpre avec chromate de potassium
Baryum II	blanc non immédiat			blanc		blanc	blanc avec acide sulfurique dilué
Cadmium II	blanc		blanc jaunâtre	blanc	jaune	blanc	avec phosphate alcalin : blanc
Cobalt II	bleu passant au vert à l'air et rose à ébul.	bleu-vert soluble dans excès	vert	brun	noir	rose à rouge ou violet	
Cuivr(ique) II	bleu clair	bleu nuit soluble dans excès	rouge-brun	noir	noir	bleu clair	avec acide tannique : la coloration vire au bleu/noir
Etain II	blanc soluble dans excès de NaOH	blanc insoluble dans excès	blanc		brun chocolat	blanc	gris (Hg) avec chlorure mercurique une feuille de zinc s'y recouvre d'aiguilles de Sn
Fer(reux) II	blanc puis jaune-rouge à l'air	blanc verdâtre devenant rouge	blanc-vert devenant bleu	coloration brune	noir	blanc jaunâtre	avec ferricyanure de potassium : précipité bleu
Fer(rique) III	rouge brique	rouge brique	bleu	coloration rouge sang	noir	rouge brique	précipité de S avec H_2S et précipité noir avec acide tannique
Magnésium	blanc	blanc				blanc	blanc avec phosphate d'ammonium
Manganèse II	blanc rosé puis brun à l'air ou avec H_2O_2	blanc rosé puis brun à l'air	blanc	blanchâtre	blanc-rose	blanc	blanc avec oxalate de Potassium blanc colloïdal avec acide tannique
Mercure(ux) I	noir	noir	blanc gélatineux		noir	noir	blanc avec HCl ou chlorure alcalin vert avec KI et rouge avec chromate de Potassium
Mercur(ique) II	jaune	blanc	blanc		noir	brun	rouge avec KI et soluble dans excès
Nickel II	vert-pomme soluble dans NH_4OH	bleu	blanc-jaune ou blanc-vert	blanc se formant lentement	noir	vert clair	avec acide tannique : blanc floconneux
Plomb II	blanc	blanc	blanc	blanc	noir	blanc	blanc avec H_2SO_4, un sulfate ou un chlorure et jaune avec bichromate de K ou KI
Zinc II	blanc	blanc	blanc	blanc colloïdal	blanc	blanc	

PAGES SUIVANTES : ADDITIFS DIVERS

ADDITIF 1

COMMENT PLIER LES TUBES EN VERRE

Le commerce spécialisé fournit quelques types simples de tubes de jonction en verre. Mais le vrai laborantin ne dois jamais hésiter à fabriquer lui-même les tubes qui lui conviendront au mieux. C'est, à vrai dire, un travail qui n'est pas bien compliqué.

Il vaut mieux choisir des tubes en verre borosilicaté parce que leur température de fusion est plus élevée que le verre sodique et qu'ils se plient donc moins soudainement. Pour plier un tube à angle droit ou aigu, il faut le chauffer sur une longueur de 6 ou 7 centimètres à l'aide d'un bec ou d'un chalumeau muni d'un accessoire de type "papillon" qui permet d'obtenir une flamme mince et allongée. On tient le tube au moyen des mains que l'on garde écartées entre elles d'une trentaine de centimètres et on le chauffe, là où on va le plier, en le faisant tourner régulièrement entre les doigts de manière à obtenir un échauffement et un ramollissement uniformes. Quand la flamme, au contact du tube, devient orangée et que le tube lui-même se met à rougeoyer, il suffit de plier ce dernier à l'angle désiré en maintenant alors du côté de la flamme la partie extérieure de la pliure. C'est en effet cette partie-là qui devra s'étirer davantage que la partie opposée. Pour réaliser un "bec de canard" on chauffe de même un tube, mais sur une longueur plus courte, puis, lorsque la flamme devient orange, on tire sur le tube en écartant les mains vers l'extérieur. A l'inverse, pour réaliser de petites boules ou une "tétine" permettant une meilleure jonction entre un tube en verre et un tube souple, on comprime le tube avant même que la flamme soit orangée, ce qui provoque en lui une déformation, puis on refait la même chose 15 mm plus loin et, enfin, on refait cela entre les deux déformations déjà obtenues. Il suffit de veiller à ce que les deux extrémités du tube restent toujours dans le même axe pour que les déformations forment une "tétine" acceptable. Elle ne sera certes pas aussi régulière que celles qu'usinent les souffleurs au moyen d'accessoires spécialisés, mais elle sera tout aussi efficace.

Toutes ces manipulations sont à la portée d'une personne n'ayant pas deux mains gauche, comme on dit.

ADDITIF 2

REALISER UN CIRCUIT REFRIGERANT OU UNE TROMPE A EAU CONSOMMANT PEU D'EAU

L'utilisation de circuits réfrigérants, dans un laboratoire amateur, consomme généralement beaucoup d'eau. Un bricolage simple permet cependant d'économiser cette dernière dans des proportions considérables. Il suffit de recourir à un bac bien isolé (genre glacière de camping) dans lequel on place

de l’eau refroidie par de gros accumulateurs de froid. Dans cette masse froide, on enroule ensuite un tuyau plein d’eau et on établit ensuite avec ce dernier un circuit fermé dans lequel l’eau refroidie circulera au moyen d’une simple pompe d’aquariophilie. C’est aussi simple que cela !

La trompe à eau, utilisée pour obtenir des vides importants, est elle aussi grande consommatrice d’eau. Là encore, une économie importante peut être réalisée au moyen d’un bricolage simple. Comme ci-dessus, il suffit de réaliser un circuit fermé. L’astuce principale consiste à placer la trompe à eau à l’envers de sa position logique, c’est-à-dire tête en bas, et d’aspirer l’eau au niveau de sa sortie théorique en intercalant dans le circuit une pompe à eau assez puissante pour engendrer un fort courant d’eau dans le circuit. L’eau, aspirée de bas en haut par le "pied" de la trompe, aura exactement le même effet qu’un fort courant d’eau envoyé sous pression de haut en bas par sa tête.

ADDITIF 3

CONSTRUIRE A PEU DE FRAIS UNE CENTRIFUGEUSE ELECTRIQUE

Parfois, lorsqu’on n’a pas le temps d’attendre qu’un précipité tombe au fond d’un flacon par décantation, on souhaiterait pouvoir disposer d’une centrifugeuse. Hélas, ces appareils sont horriblement coûteux et, souvent, assez encombrants.

Dans le commerce alimentaire, on peut parfois trouver de pratiques centrifugeuses à main qui se fixent sur le bord d’une table au moyen d’un écrou et qui sont pourvues d’une manivelle faisant tourner, au moyen de rouages démultipliant la vitesse, un bras vertical au sommet duquel sont attachés deux ou quatre anneaux portoirs auxquels on peut fixer des éprouvettes. Certaines firmes spécialisées dans le matériel d’enseignement fournissent d’autre part des centrifugeuses en matière plastique dérivées d’une simple essoreuse à salade. Ces derniers appareils ne valent cependant pas le prix auquel ils sont vendus !

Un bon bricoleur peut assez aisément fabriquer lui-même une très bonne centrifugeuse en se servant d’une simple foreuse électrique fixée sur un type de support (disponible dans tous les bons magasins de bricolage) permettant de placer la tête de forage en position verticale. Cette tête étant fixée comme s’il allait s’agir de percer vers le haut, on serre dans celle-ci une tige métallique au sommet de laquelle on fixe par leur centre et au moyen de boulons adéquats, deux lames en aluminium plates disposées en croix l’une par rapport à l’autre. Ces lames auront chacune entre 20 et 30 cm de longueur, une largeur de +/- 4 cm et une épaisseur de +/- 2mm. De telles lames peuvent s’acheter au mètre dans des magasins de bricolage et se découpent ou se forent aisément. Les quatre extrémités de la croix ainsi formée seront ensuite pliées et perforées, de manière à ce qu’on puisse y fixer des tubes en matière plastique en position inclinée. Ces tubes pourront par exemple être constitués de tuyaux sanitaires dotés d’un fond collé. Chacun aura compris que c’est dans ces tubes que les éprouvettes à centrifuger trouveront leur place.

ADDITIF 4

LES DEGRES BAUME

Le chimiste amateur sera parfois étonné de découvrir, dans un catalogue, sur un flacon ou dans un vieux livre de chimie, la précision suivante : "66° Bé." Qu’est-ce que cela signifie au juste ?

C'est le chimiste Antoine Baumé qui inventa ce système basé sur la densité des liquides en rapport avec leur concentration. Bien qu'il fut utilisé longtemps, le degré Baumé (qui s'écrivait généralement "Bé") finit pourtant par être exclu des unités de mesure légales françaises en 1961. Autrement dit, s'il est encore utilisé ici où là, ce n'est que par pure tradition.

En dehors du milieu de la chimie, le degré Baumé fut surtout utilisé dans l'art culinaire pour mesurer la concentration en sucre des sirops. Dans ce domaine, il a été remplacé par le "degré Brix".

Le calcul de la densité d'un liquide en fonction du degré Baumé n'est pas simple. Si on est confronté à une explication expérimentale ancienne utilisant ce système, le mieux est encore de pouvoir disposer d'un densimètre approprié, divisé donc en degrés Baumé.

Un des rares produits chimiques qui est encore vendu en mentionnant son degré Baumé est l'acide sulfurique. Il est donc bon de retenir que 65 ou 66° Bé correspondent respectivement à 92 ou 96 % de concentration.

ADDITIF 5

LES MELANGES REFRIGERANTS

Voici, à titre indicatif, quelques mélanges permettant d'obtenir des températures franchement négatives. Il en existe bien d'autres, mais souvent d'un usage moins commode ou utilisant des substances moins fréquentes ou plus coûteuses. Les températures signalées ici sont purement indicatives car elles peuvent varier en fonction de la température de départ ou d'une différence minime dans la composition du mélange. La glace doit toujours être pillée et les solides réduits en cristaux fins.

De 0° à - 20°:

- Une part de glace + 2 parts de CaCl2 (- 10°)
- 4 parts de glace + 1 part KCl (-12°)
- 1 part glace + 1 part NH_4Cl (- 15°)
- 1 part glace + 1 part acétone (- 15°)
- 1 part glace + 1 part NaCl (- 17°)

EN-DESSOUS DE -20 ° :

- 3 parts glace + 1 part NaCl (- 21°)
- 1 part glace + 1 part KCl (- 30°)
- 1 part glace + 1/3 part $MgCl_2$ (- 33°)
- 1 part glace + 1,5 part $CaCl_2$ (- 45°)

CONCLUSION

Nous voici arrivés à la fin de ce guide. Il aurait pu être plus long encore et contenir bien d'autres expériences ; mais il aurait pu être également plus court. Trouver la juste mesure en ce domaine est difficile et il est donc impossible de contenter tout le monde.

J'espère simplement que les pages qui précèdent pourront être d'une quelconque utilité à des enseignants ou des amateurs passionnés.

Encore une fois j'insiste sur un point capital : la chimie requiert, pour être pratiquée sans (trop de) danger, des connaissances théoriques de base nombreuses qui n'ont rien de "basique" et un savoir-faire qui ne s'acquiert qu'au fil du temps et des manipulations. La sagesse recommande donc de commencer par faire des expériences simples ne nécessitant qu'un matériel peu complexe et des produits peu dangereux pour, peu à peu, passer à des expériences plus complexes. Internet, et plus particulièrement YouTube regorgent d'explications fournies par des amateurs n'ayant parfois que leur bonne-foi et leur ignorance pour justifier les sottises qu'ils disent ou montrent. Ici on verra un jeune homme expliquer comment fabriquer de l'acide nitrique à froid, là un autre utiliser une bouteille d'eau minérale pour contenir de l'azote liquide, là encore un autre qui a bricolé un extracteur d'essences végétales avec un vieux tuyau métallique et un réfrigérant constitué d'un tuyau en PVC... Autant de choses déraisonnables qu'il faut se garder d'imiter.

Au final, j'espère avoir encouragé quelques vocations et découragé ceux qui n'avaient que des idées fausses concernant une science qui exige, avant tout, rigueur et méthode.